
**Elektrochemische Untersuchungen von Oxidschichten
auf Vanadium und Vanadiumlegierungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. (FH) Torsten Bachmann
geboren am 28. Oktober 1973 in Mittweida

Gutachter: Prof. Dr. habil. Ulrich Guth
Prof. Dr. habil. Falk Richter
Priv. Doz. Dr. Frank-Michael Matysik

Eingereicht am: 27. Juli 2007
Tag der Verteidigung: 25. Januar 2008

Torsten Bachmann

Elektrochemische Untersuchungen von Oxidschichten
auf Vanadium und Vanadiumlegierungen

*Die Lage ist doch hier nicht von der Art der Lage,
in welcher der Kommissar ist, wenn er sagt:
„Wir werden nie wissen,
ob der Butler oder der Gärtner der Mörder war,
angesichts dessen,
dass nur einer von beiden es gewesen sein kann,
beide ein Motiv hatten und keiner ein Alibi,
es keine Zeugen und keine Indizien gibt,
und beide Verdächtigen nicht mehr am Leben sind.“*
- Richard Raatzsch: Philosophiephilosophie. 2000 -

*... weil auf Wahrheit (der wesentlichen und ersten Bedingung der
Gelehrsamkeit überhaupt) alles ankommt;
die Nützlichkeit aber, ... , nur ein Moment von zweitem Range ist.*
- Immanuel Kant: Streit der Fakultäten. 1798 -

Vorbemerkungen

Das Material für diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit im Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg.

Dies betrifft auch die wissenschaftliche Betreuung der folgenden Arbeiten unter der Verantwortung von Prof. Dr. habil. U. Guth, Prof. Dr. W. Vonau und Prof. Dr. habil. J. Spindler:

- Michael Wolf: Erarbeitung eines Messprogramms zur rasterkraftmikroskopischen Untersuchung von Sensormaterialien.
Hochschule Mittweida (FH), FB Maschinenbau/Feinwerktechnik, Praktikumsarbeit, 2003
- Bárbara Ordóñez Guzmán: Untersuchungen zur Herstellung und zum Einsatz selektiver Elektroden zur Halogenbestimmung.
Hochschule Mittweida (FH), FB Maschinenbau/Feinwerktechnik, Final Report (Diploma), 2003
- Elena Esteban Mañueco: Investigation of the Kinetics of Oxide Growth on Transition Metals in Acidic Solutions.
Hochschule Mittweida (FH), FB Maschinenbau/Feinwerktechnik, Final Report (Diploma), 2005

Die Forschungsarbeiten wurden von den folgenden Stiftungen finanziell unterstützt.

- Stiftung Industrieforschung Köln
- Max-Buchner-Stiftung Frankfurt am Main
- Rosa-Luxemburg-Stiftung Berlin

Aus Gründen der Aktualität sind Teilergebnisse dieser Arbeit bereits schriftlich publiziert worden. Eine vollständige Liste der Veröffentlichungen ist im Kapitel 8 aufgeführt.

Danksagung

Meinen herzlichen Dank möchte ich all jenen aussprechen, die meine Arbeit begleitet und gefördert haben.

Herrn Prof. Dr. habil. U. Guth danke ich für den Vorschlag des Themas meiner Dissertation, seiner steten Förderung sowie für die wissenschaftliche Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr. habil. F. Richter und Priv. Doz. Dr. F.-M. Matysik gilt mein Dank für die Begutachtung der Dissertation und für ihr Interesse am Entstehen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. habil. F. Richter bin ich besonders für sein immerwährendes, persönliches Interesse am Fortgang der wissenschaftlichen Arbeiten, seinen dauernden optimistischen Zuspruch und der Hilfe bei der Erfüllung der im kooperativen Promotionsverfahren zu erbringenden Leistungen zu Dank verpflichtet.

An dieser Stelle sei ebenso und ganz besonders herzlich Herrn Prof. Dr. W. Vonau gedankt, der mir mit Rat und Tat in allen Fragen der Elektrochemie zur Seite stand und der mich stets auch moralisch bei der Anfertigung der Dissertation unterstützte.

Desgleichen gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Kurt-Schwabe-Institutes für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, die durch ihre Hilfsbereitschaft und zahlreichen Diskussionen den Fortgang der Arbeit wesentlich unterstützt haben. Ebenfalls danke ich den Mitarbeitern der Hochschule Mittweida (FH) für die Unterstützung.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Reuter (Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung Rossendorf) für die Anfertigung der AES, bei Frau Dr. A. Foelske (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der H.-Heine-Universität Düsseldorf) für die Durchführung von XPS-Untersuchungen, bei Herrn Dr. A. Krause (IFW Dresden) für die praktischen Einführungen in AFM/STM-Messungen, bei Herrn Dr. M. Rosner (Institut für Chemische Technologien und Analytik der TU Wien) für die SIMS-Analysen und bei Herrn Dr. N. Hebestreit (TU Dresden) für die Einführung in die Photostrommessungen.

Überdies möchte ich Herrn Dr. M. Reinecke für den Zuspruch zur Inangriffnahme der Anfertigung der Dissertation, für die ausgiebigen Diskussionen sowie hilfreichen Erläuterungen danke sagen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. habil. J. Spindler für die Unterstützung in der Schlussphase der Erstellung der Dissertation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Grundlegende Betrachtungen	4
2.1	Metallische Oxidschichten im Kontakt mit Elektrolyten	4
2.1.1	Elektrochemische Prozesse an Anodenmaterialien	4
2.1.2	Metallionen- und Redoxelektroden	11
2.1.3	Passivität der Metalle	13
2.1.4	Thermodynamik der elektrochemischen Korrosion von Metallen	15
2.1.5	Kinetik der elektrochemischen Oxidschichtbildung und Ionen-Transfer-Reaktionen (ITR)	17
2.1.6	Struktur und chemische Zusammensetzung von metallischen Oxidschichten	23
2.1.7	Metallische Oxidschichten mit Halbleitereigenschaften und Elektronen-Transfer-Reaktionen (ETR)	24
2.2	Titan, Vanadium, Niob und ihre Oxide	33
3	Literaturübersicht	38
4	Experimenteller Teil	42
4.1	Untersuchte Proben und deren Präparation	42
4.1.1	Untersuchte Materialien und Elektrodenaufbau	42
4.1.2	Elektrochemische Probenpräparation	43
4.2	Untersuchungsmethoden	44
4.2.1	Voltammetrie und Potentiometrie	44
4.2.2	Ermittlung der Struktur und der Zusammensetzung der erzeugten Oxidschichten	45
4.2.3	Ermittlung der elektronischen Eigenschaften	49

5	Ergebnisse und Diskussion	52
5.1	Elektrochemisches Verhalten der Metalle und Legierungen	52
5.1.1	Lineare und zyklische Voltammetrie	52
5.1.2	Elektrochemische-Impedanz-Spektroskopie	76
5.2	Struktur und Aufbau der Oxidschichten	79
5.2.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie	79
5.2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	81
5.2.3	Sekundärionenmassenspektroskopie	91
5.2.4	Rasterkraftmikroskopie	96
5.3	Elektronische Eigenschaften der Oxidschichten	99
5.3.1	Photostrommessungen	99
5.3.2	Kapazitätsmessungen – Mott-Schottky-Plots	103
5.4	Kinetik der Oxidschichtbildung	110
5.5	Applikationsbeispiel – Elektrochemische Sensorik	122
5.5.1	Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration in sauren Elektrolytlösungen	122
5.5.2	Verhalten als Redoxelektrode im System Fe(II)/Fe(III)	134
6	Zusammenfassung und Ausblick	135
7	Anlagen	139
8	Literatur	146
8.1	Veröffentlichungen während der Bearbeitungszeit	146
8.2	Literatur zur Arbeit	150

Abkürzungen und Symbole

a	Aktivität
	Konstante der Tafel Gleichung
A	Fläche
α	Durchtrittsfaktor
	geometrischer Winkel
	optischer Absorptionskoeffizient
AE	Arbeitselektrode
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy
b	Konstante der Tafel Gleichung
BE	Bezugselektrode
β	Massenkonzentration
c	Stoffmengenkonzentration
C	Kapazität
C_d	differentielle Kapazität
C_{SC}	Kapazität der Phasengrenze (Raumladungskapazität)
C_H	Kapazität der Helmholtz-Doppelschicht
C_{SS}	Kapazität durch Oberflächenzustände
C_G	Kapazität der Gouy-Chapman-Schicht
CPS	Constant Phase Element
d	Durchmesser
d	Schichtdicke
D	Federkonstante
e	Elementarladung
e^-	Elektron
e'	Leitungselektron (im Valenzband)
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
E	Gleichgewichtspotential (entspricht U_{eq})
E	Feldstärke
E^0	Standardpotential
E_b	Bindungsenergie
E_F	Fermieniveau
E_g	Energiebreite der Bandlücke bei Halbleitern
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
E_{kin}	kinetische Energie emittierter Elektronen
EPR	Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy
E_{prim}	Energie der Primäranregung (Photonenquelle)
ESR	Electron Spin Resonance Spectroscopy
f	Frequenz
F	Faraday-Konstante
GE	Gegenelektrode
$\Delta_R G$	freie molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_B G$	freie molare Bildungsenthalpie
h	Höhe
h	Planck-Konstante
h°	positiv geladenes Loch (im Valenzband)
I	Bahndrehimpuls
j	Stromstärke
j_+	anodische Teilstromdichte
j_-	kathodische Teilstromdichte
j_0	Korrosion- oder Austauschstromdichte
i_{ph}	Photostrom
k	Schichtbildungsfaktor
	Boltzmann-Konstante
$k_{M/S}$	Selektivitätskoeffizient
k_p	Gleichgewichtskonstante
λ	Wellenlänge
m	Masse
M	molare Masse
Me	Metall

n	Drehzahl
N_A	Akzeptorenkonzentration
η	Überspannung
η_d	Diffusionsüberspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
η_R	Reaktionsüberspannung
η_K	Kristallisationsüberspannung
N_D	Donatorkonzentration
n_O	kathodische Reaktionsordnung
n_R	anodische Reaktionsordnung
η	Überspannung
$n(x)$	Konzentration der Elektronen
ν_i	Stöchiometriefaktor
p	Druck
P	Leistung
pH	pondus Hydrogenii
$p(x)$	Konzentration der positiven Löcher
Q	Ladung
Q_{SC}	Raumladung
R	Gaskonstante
R_p	Korrosionswiderstand
	Phasengrenzwiderstand
R_s	Elektrolytwiderstand
φ	Dichte
RBS	Rutherford Backscattering
S	Anstieg der Elektrodenfunktion
σ	Leitfähigkeit
SCE	gesättigte Kalomelektrode
SED	Sekundärelektronendetektor
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
SSE	gesättigte Silber/Silberchlorid Elektrode
STM	Scanning Tunneling Microscopy
t	Zeit
t_+/t_-	Überführungszahl der Ionen
T	absolute Temperatur
U_{AC}	Potential, Wechselspannung,
U_{DC}	Potential, Gleichspannung
U_{eq}	Gleichgewichtspotential
U_{fb}	Flachbandpotential
U_G	Potentialabfall über der Gouy-Chapman-Schicht
U_H	Potentialabfall über der Helmholtz-Doppelschicht
U_{SC}	Potentialabfall über der Raumladungszone
v	Scangeschwindigkeit, Rasterkraftmikroskopie
W	Breite der Raumladungszone
ω	Kreisfrequenz
x_i	Massenbruch
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Powder Diffraction
Φ	Austrittsarbeit
	Intensität des einfallenden Lichtes
z	Ladungszahl
Z	Ordnungszahl
Z''	Imaginärteil der Impedanz
$Z(j\omega)$	Modulus

1 Einleitung und Zielstellung

Halbleitende Elektroden im Kontakt mit Elektrolytlösungen beanspruchen seit mehreren Jahrzehnten ein hohes wissenschaftliches Interesse, hauptsächlich deshalb, weil man durch Kenntnis ihrer Eigenschaften die Korrosion von Metalloberflächen besser verstehen gelernt hat [23, 55]. Einige unedle Metalle überziehen sich durch Korrosion mit einer mehr oder weniger dichten Oxidschicht, die infolge von Defekten halbleitende Eigenschaften hat. Diese bestimmen im hohen Maße den Fortschritt der weiteren Korrosion. Mitunter werden solche Deckschichten auch künstlich erzeugt, um Materialien durch Passivierung vor dem weiteren Angriff korrodierender Medien zu schützen. Das Phänomen der Passivität ist bereits seit dem 18. Jahrhundert bekannt und vielfach untersucht. Die Passivität, von C. Schönbein [30] in die wissenschaftliche Literatur eingeführt, verlangsamt den Korrosionsprozess dramatisch infolge der kinetischen Hemmung der Auflösungsreaktionen durch eine oft nur wenige Nanometer dicke Oxidschicht, die als Reaktionsbarriere zwischen Metall und der Umwelt fungiert.

Es ist allgemein anerkannt, dass die Auflösungsrate der passiven Metalle von der Beschaffenheit der Oxidschichten in Bezug auf ihre Ionen- und Elektronentransporteigenschaften sowie von ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung in einer spezifischen Umgebung abhängt. Diese Erkenntnis ist Grundlage und Ausgangspunkt für wissenschaftliche Untersuchungen der Materialeigenschaften sowie für die Entwicklung und Modifikation an eine spezifische Umgebung und Aufgabenstellung angepasster, beständiger Metalle bzw. Legierungen.

Die gebildeten oxidischen Deckschichten können sich elektrochemisch in unterschiedlicher Weise verändern. Die Oxidschicht kann an beiden Phasengrenzen wachsen oder verschiebt sich formal in den Festkörper. Als Umwandlungsprozesse sind die Bildung einer neuen Phasengrenze, die durch die Schicht wandert, oder die Entstehung von Pfaden durch Keimbildungsprozesse bekannt. Die Deckschicht kann sich in Elektrolytlösungen auch lokal auflösen, was zur Bildung elektrolytgefüllter Kanäle führt, an deren Ende die Elektrode korrodiert [1].

Poulléau et al. [2] schlossen aus Strom-Spannungsmessungen sowie Impedanzuntersuchungen, dass der Elektronentransfer aus dem Metall über Verunreinigungen in die äußere amorphe Oxidschicht von Bedeutung ist. Aus Mott-Schottky-Auftragungen lässt sich die Ladungsträgerkonzentration ermitteln, die für das elektrochemische Verhalten von Bedeutung ist. An Ti/TiO_x , das als Redoxelektrode einsetzbar ist, wurde der Zusammenhang zwischen der Präparation der Oxidschicht, der dabei erhaltenen Dicke und den Eigenschaften eingehender studiert [3]. Strukturuntersuchungen vor allem mit AFM, XPS und

UPS zeigen, dass die Struktur elektrochemisch erzeugter Oxidschichten aus mehreren Schichten mit Titan unterschiedlicher Oxidationsstufen, d.h. auch unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentration, aufgebaut ist [2]. Metalle der Nebengruppenelemente wie Niob, Vanadium und Tantal usw., die Oxide mehrerer Oxidationsstufen bilden, waren häufig Gegenstand eingehender Studien. Durch anodische Oxidation in Schwefelsäure wird auf Niob eine amorphe Passivschicht erzeugt [99, 63]. Für das elektrochemische Verhalten von Vanadium in sauren Elektrolytlösungen wird die Bildung von Oxidschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung [118] diskutiert. So konnte A. Drexler in schwach saurer Phtalatpufferlösung die Bildung einer 2 nm dicken Schicht aus Vanadium(III)-oxid nachweisen [4]. Zum Teil konnte für Vanadium als auch für Vanadiumlegierungen die direkte Auflösung ohne Aufbau einer Oxidschicht bestätigt werden [5].

Neben Grundlagenuntersuchungen zum Mechanismus des der Korrosion zugrunde liegenden Elektronentransfers, der in und aus der halbleitenden Metalloxidschicht auf in Lösung befindliche Ionen erfolgt, waren halbleitende Elektroden auch Untersuchungsgegenstand in potentiometrischen Zellen. Da der Korrosionsprozess in wässriger Umgebung unmittelbar von der Konzentration der gelösten Ionen abhängt, liegt es nahe, Metalle mit oxidischen Schichten als Sensorkomponenten, vorzugsweise bei potentiometrischer Betriebsweise zu verwenden. Elektrochemische Sensoren, z. B. zur Bestimmung des pH-Wertes oder der Ionenaktivität besitzen vor allem ihres einfachen Aufbaus wegen nach wie vor eine große Bedeutung in der Vor-Ort-Analytik.

Das besondere Interesse für halbleitende Elektroden als Sensormaterialien rührt in erster Linie daher, dass man durch die halbleitenden Eigenschaften der Elektroden Einfluss auf den Elektronentransfer zu bestimmten Redoxsystemen nehmen kann [57, 6]. So berichteten W. Habermann et al. [7, 8], dass das System Vanadium/Vanadiumoxid auf Wasserstoffperoxid in sauren wässrigen Lösungen anspricht und Wolfram/Wolframoxid-Elektroden sich zum Nachweis von gelösten Halogenen, wie Iod, Brom und Chlor eignen [7]. Offensichtlich hängt die Sensitivität gegenüber einem bestimmten Redoxsystem von den Eigenschaften der halbleitende Deckschicht auf dem Trägermetall ab. Nach W. Habermann et al. [7] ist die elektronische Leitfähigkeit der Oxidschichten funktionsbestimmend.

Durch zahlreiche praktische Untersuchungen ist auch bekannt, dass die zur Bestimmung des pH-Wertes verwendeten Antimon- und Bismutelektroden, die sich an Luft ebenfalls mit einer Oxidschicht überziehen, durch Redoxsysteme gestört werden können [9, 10, 11, 12].

Während einerseits halbleitende Schichten als stromdurchflossene Elektroden hinsichtlich Morphologie, halbleitender Eigenschaften und der korrosionsinhibierenden Wirkung verschiedener organischer Stoffe grundlegend untersucht

wurden [23, 13], ist das andererseits für potentiometrische Zellen viel weniger der Fall. Hier überwiegen empirische Untersuchungen zum Verhalten oxidierten Metalloberflächen als redoxsensitive Elektroden. Viel weniger ist über das Verhalten von halbleitenden Schichten auf Legierungen im Kontakt mit Redoxelektrolyten bekannt. Dass durch Legierungsbestandteile generell das Korrosionsverhalten gegenüber reinen Metallen verbessert werden kann, ist Allgemeinut, vielfach in der Literatur beschrieben und Grundlage verschiedener Anwendungen. Eine Verbesserung der Korrosionseigenschaften von Titan kann z. B. durch Legierung mit Niob erreicht werden. Die Ursache wird von M. Metikos-Hukovic et al. [73] in der Verringerung der Anionenleerstellen in der Titandioxidstruktur durch die Zugabe von Niob, also einer Erhöhung der stöchiometrischen Ordnung, vermutet. Für den Einfluss von Vanadium auf eine Titanlegierung schlussfolgern die gleichen Autoren, dass durch die Auflösung von Vanadiumoxid und die damit verbundene, erhöhte Leerstellenkonzentration und -diffusion in der Oxidschicht deren Stabilität sinkt und die Anfälligkeit für Lokalkorrosion steigt. Zurzeit existiert aber noch kein zusammenfassendes Modell, das die Passivität von Legierungen hinreichend erklärt [23].

Im Mittelpunkt der Arbeit stand deshalb die systematische elektrochemische Untersuchung der, mit Oxidschichten überzogenen Übergangsmetalle Vanadium, Titan und Niob sowie binärer und ternärer Legierungen, die jeweils Vanadium enthalten. Das Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten der halbleitenden Elektroden Metall/Metalloxid in wässrigen Redoxsystemen zu beschreiben, um damit zum besseren Verständnis der elektrochemischen Reaktionen an oxidbedeckten Legierungen beizutragen und Möglichkeiten für die analytische Anwendung zu erschließen.

Im Einzelnen wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen bestimmt, Oxidschichten definiert durch anodische Oxidation erzeugt, diese durch oberflächenanalytische Methoden charakterisiert und deren elektronische Eigenschaften ermittelt. Als Modellsystem wurde das auch praktisch wichtige Wasserstoffperoxid in schwefelsaurer Lösung ausgewählt. Schließlich sollte ermittelt werden, ob solche Elektroden in potentiometrischen Zellen zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid neben anderen Redoxspezies geeignet sind.

2 Grundlegende Betrachtungen

2.1 Metallische Oxidschichten im Kontakt mit Elektrolyten

2.1.1 Elektrochemische Prozesse an Anodenmaterialien

Anodische Vorgänge unter Abgabe von Elektronen können im Wesentlichen in drei Gruppen eingeteilt werden [14]:

- Entladung von Anionen erfolgt an chemisch inerten Elektronenleitern (z. B. Platin, Graphit)
- Elektrodenmaterial (lösliche Anode) geht ohne wesentliche Hemmung unter Abgabe von Elektronen in Lösung. Diese anodische Auflösung ist die Ursache der elektrochemischen Korrosion.
- Ein Teil der normalerweise anodisch leicht löslichen Metalle, wie etwa Eisen oder teilweise die untersuchten Metalle der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE können passiv werden, sobald sie sich mit einer schützenden Oxidschicht bedecken.

Als Korrosion bezeichnet man die von einer Oberfläche ausgehende Zerstörung der metallischen und nichtmetallischen Werkstoffe durch chemischen oder elektrochemischen Angriff.

Die wichtigsten Gebrauchsmetalle Eisen, Zink und Aluminium gehen auf Grund ihrer großen Affinität zum Sauerstoff an völlig trockener Luft in ihre Oxide über. Dieser chemische Vorgang



kommt aber rasch zum Erliegen, weil das in Form eines dünnen Films gebildete Oxid den weiteren Zutritt des Sauerstoffs zum Metall mehr oder weniger stark hemmt.

Wenn keine äußere Spannung anliegt, muss die anodische Auflösung des Metalls (elektrochemische Oxidation), z. B. nach



natürlich mit einem kathodischen Prozess gekoppelt sein, der die nach (Gl. 2) gelieferten Elektronen aufnimmt. In sauren Lösungen mit einem pH-Wert < 4 wird dieser kathodische Prozess, die Reduktion von Protonen (Wasserstoffkorrosion) nach (Gl. 3) sein. In neutralen oder alkalischen Lösungen nimmt der Prozess der Sauerstoffkorrosion nach (Gl. 4) die Elektronen der anodischen Teilreaktion auf.



Die elektrochemische Reaktion der Auflösung eines Metalls kann formal auf eine einphasige Legierung, z. B. der Elemente A und B übertragen werden.



Für die Auflösung reiner Metalle nach (Gl. 2) wird allgemein ein Reaktionsweg über frei bewegliche, adsorbierte Atome Me_{ad} , dem eigentlichen Gitterabbau, zu Metallkationen in nächster Nähe zur Oberfläche $(\text{Me}^{z+})_*$, der Durchtrittsreaktion durch die elektrische Doppelschicht, als wahrscheinlich angenommen [15]. Nachgelagert erfolgt der Transport ins Lösungsinere und die hier nicht dargestellte Bildung von hydratisierten oder hydrolysierten Kationen.



Die Gleichgewichtsspannungen dieser elektrochemischen Prozesse hängen in erster Linie vom pH-Wert, gleichzeitig auch von der Aktivität der anderen Reaktionspartner, ab. Von M. Pourbaix [16] sind diese Gleichgewichtsspannungen in Abhängigkeit vom pH-Wert mit der Konzentration bzw. Aktivität des jeweiligen Reaktionsproduktes als Parameter für viele Metalle in Diagrammen dargestellt worden (Pourbaix-Diagramme). Als Grundlage dienten dabei thermodynamische Daten. Aus ihnen kann man entnehmen, unter welchen Bedingungen welche Ionen bzw. Metallverbindungen mit dem Metall im Gleichgewicht stehen. Die Pourbaix-Diagramme erlauben also unter Beachtung der Randbedingungen eine Aussage über die Stabilität oder die Nichtstabilität des Metalls unter thermodynamischen Bedingungen. In den Abb. 1 bis Abb. 3 sind die Pourbaix-Diagramme für die hier interessierenden Systeme Vanadium-Wasser, Titan-Wasser und Niob-Wasser für $T = 298 \text{ K}$ dargestellt.

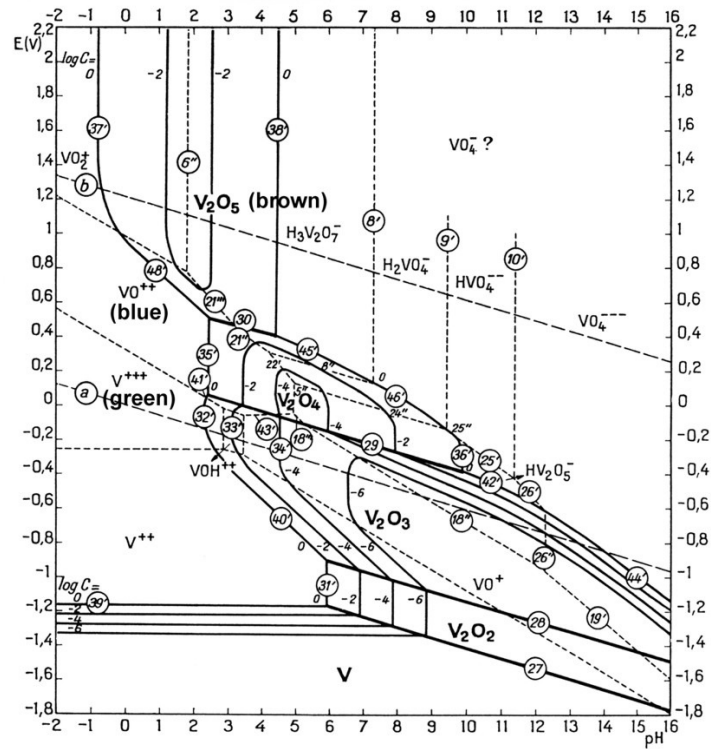


Abb. 1: Pourbaix-Diagramm für das System Vanadium-Wasser für $T = 298 \text{ K}$ [16]

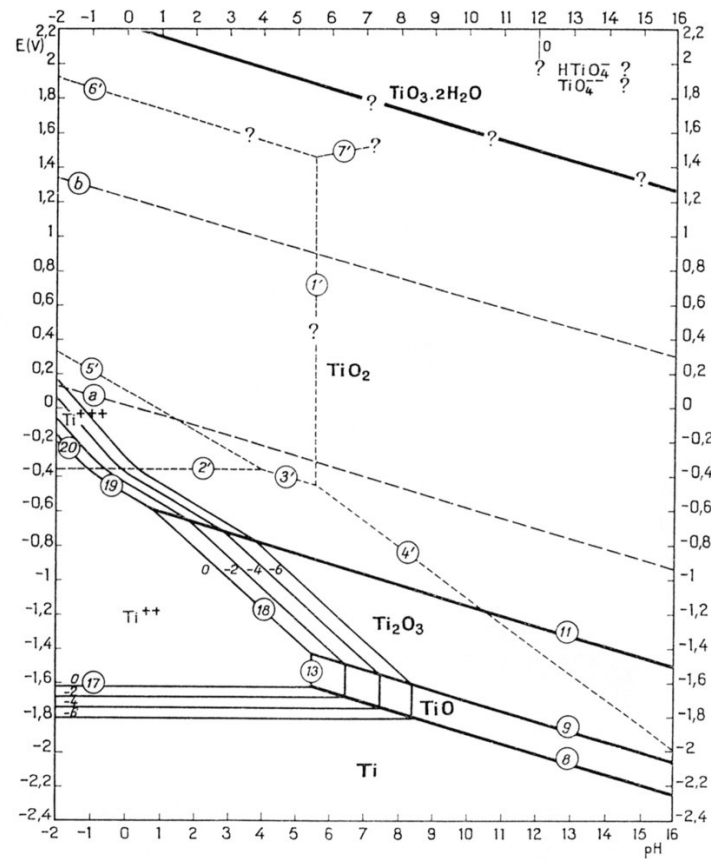


Abb. 2: Pourbaix-Diagramm für das System Titan-Wasser für $T = 298 \text{ K}$ [16]

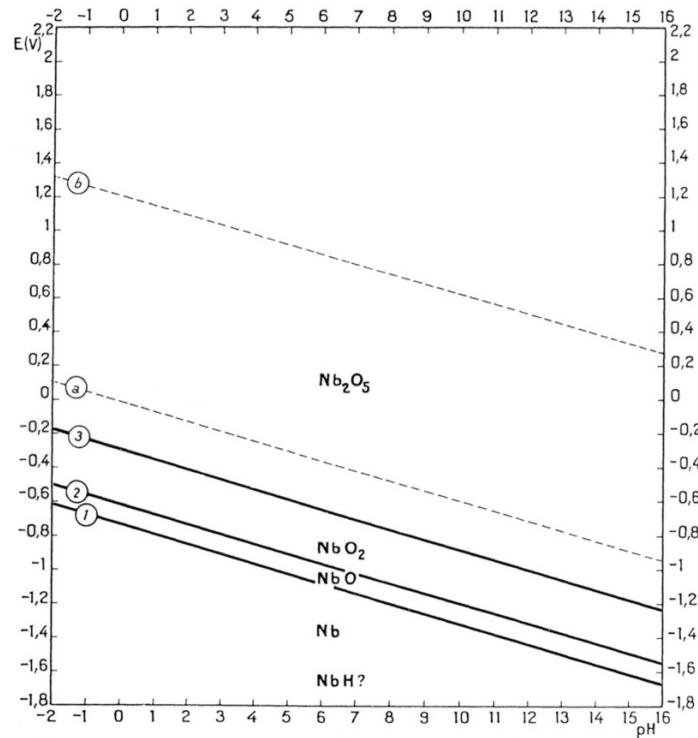


Abb. 3: Pourbaix-Diagramm für das System Niob-Wasser für $T = 298 \text{ K}$ [16]

Das aus den Pourbaix-Diagrammen voraussagbare Verhalten der Metalle bedingt allerdings, dass sich die gegebenen Gleichgewichte tatsächlich einstellen. Dies wird durch Reaktionshemmungen häufig verhindert. Im Falle einer Korrosionsreaktion unterscheidet sich auch die Galvanispannung des Metalls vom Gleichgewichtswert. Das Metall zeigt ein Mischpotential zwischen den Galvanispannungen der anodischen Auflösung und dem entsprechenden kathodischen Vorgang. Das Mischpotential ergibt sich aus der Bedingung, dass $j_+ = |j_-|$ sein muss, wobei der in einem äußeren Stromkreis messbare Strom die Summe der beiden Teilstromdichten ist und im Fall einer reinen Durchtrittsreaktion der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 10) mit der Durchtrittsüberspannung η_D , der Austauschstromdichte j_0 und dem Durchtrittsfaktor α folgt [17].

$$j = j_+ - j_- = j_0 \left(\exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta_D - \exp \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta_D \right) \quad (\text{Gl. 10})$$

Trägt man die $\ln|j|$ oder $\log |j|$ gegen die Überspannung η_D auf, sind die beiden Teilprozesse der Korrosion deutlich trennbar. Verlängert man die beiden Tafel-Geraden (Abb. 4), ergibt sich als Schnittpunkt das Korrosions- oder Gleichgewichtspotential (U_{eq}) und der Logarithmus der Korrosions- oder Austauschstromdichte (j_0).

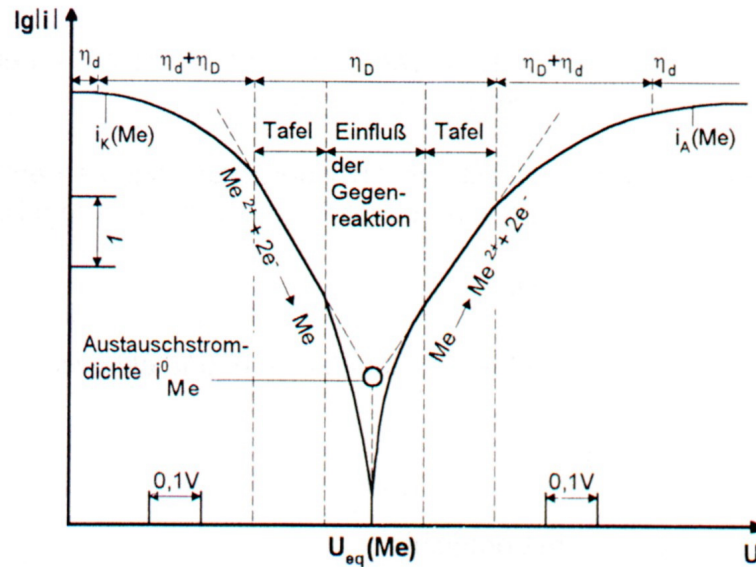


Abb. 4: Vollständige Stromdichte-Potential-Kurven einer einfachen Durchtrittsreaktion zwischen Gleichgewichtspotential und Diffusionsgrenzstrom [18]

Für hohe kathodische Überspannungen kann die Gegenreaktion vernachlässigt werden, und es gilt nach Logarithmieren und anschließendem Umstellen

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln j - \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln j_0 = a + b \cdot \ln j \quad (\text{Gl. 11})$$

und für die Butler-Volmer-Gleichung ergibt sich

$$\log j_- = \log j_0 - 0,434 \cdot \frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \quad (\text{Gl. 12})$$

bzw. für die anodische Richtung

$$\log j_+ = \log j_0 + 0,434 \cdot \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D \quad (\text{Gl. 13})$$

Durch die Tafel-Auftragung kann dementsprechend aus dem Achsenabschnitt j_0 und z sowie aus der Geradengleichung (Gl. 14) der Durchtrittsfaktor α ermittelt werden [19, 20].

$$\eta_D = a + b \cdot \ln j \quad (\text{Gl. 14})$$

$$\text{mit } a = -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln j_0 \text{ und } b = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}$$

Der Durchtrittsfaktor α bestimmt die Symmetrie der Strom-Spannungskurven und hat bei vollständiger Symmetrie den Wert 0,5.

Mit der Austauschstromdichte j_0 am Gleichgewichtspotential U_{eq} ist der Übergangswiderstand R_D einer Oberflächenreaktion nach (Gl. 15) bestimmbar.

$$R_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot j_0} \quad (\text{Gl. 15})$$

Die Korrosionsstromdichte gibt die Korrosionsgeschwindigkeit unter den betreffenden Bedingungen an und lässt sich darüber hinaus aus dem Gewichtsverlust des Metalls (Δm) pro Zeiteinheit nach (Gl. 16) bestimmen.

$$j_k = \frac{z \cdot F}{M} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 16})$$

Δm in g/cm²

Die Korrosionsstromdichte kann anodisch- (von der Metallauflösung), kathodisch- oder diffusionsbestimmt (Zufuhr oder Abtransport der Reaktionspartner) sein.

Bei homogenen Metalloberflächen erhält man an allen Stellen das gleiche Mischpotential, die beiden Teilprozesse verlaufen in ständigem, raschem Wechsel statistisch verteilt über die ganze Oberfläche hinweg. Demzufolge erfolgt ein gleichmäßiger Angriff des Metalls an seiner Oberfläche.

Bei Heterogenitäten des Metalls oder bei Unterschieden in der Elektrolytzusammensetzung (Sauerstoffgehalt, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur) sind Potentialunterschiede zwischen einzelnen Bereichen der Oberfläche und ein ungleichmäßiger Angriff des Metalls festzustellen. Hierbei können sich so genannte Lokalelemente ausbilden.

Das elektrochemische Verhalten von Legierungen stellt eine komplexe Fragestellung dar und ist schwer vorherzusagen. Wichtige Kenngrößen zur Abschätzung der Eigenschaften einer Legierung sind:

- das elektrochemische Verhalten der einzelnen Komponenten der Legierung und deren Einteilung in z. B.: Oxidbildner, Auflösungsvermittler
- die Übereinstimmung der Bestandteile in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B.: Dichte, Atomradius, Kristallstruktur
- die wechselseitige Beeinflussung der Migration der Anionen und Kationen
- die Elektronenkonfiguration der beteiligten Legierungselemente und deren gegenseitige Beeinflussung bzw. die Veränderung des Elektronentransfers
- der Einfluss auf Bildung bzw. Auslöschung von Kristalldefekten

Bei der Säurekorrosion von Legierungen mit dem Ladungsdurchtritt als der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion wird die Hemmung im Allgemeinen von der Zusammensetzung der Metalloberfläche beeinflusst. Diese Zusammensetzung kann sich im Verlaufe des Korrosionsprozesses mit der Zeit ändern und zur Anreicherung eines Elements an der Oberfläche führen. Dieses Verhalten wird als selektive Korrosion bezeichnet und führt im Falle von Guss-eisen zur Auflösung der Komponente Eisen und zum Zurückbleiben eines losen Graphitgerüsts an der Oberfläche [21].

Die elektrochemischen Eigenschaften der hier näher untersuchten Metalle waren Gegenstand von intensiven Studien. Eine Auswahl von Arbeiten ist in den Tabellen Tab. 10 bis Tab. 12 bzw. für deren Legierungen in Tab. 13 in Kapitel 3 dargestellt.

2.1.2 Metallionen- und Redoxelektroden

Elektrochemische Reaktionen an Elektroden sind heterogene Vorgänge, die an der Oberfläche ablaufen und durch einen Ladungsaustausch über die Phasengrenze hinweg charakterisiert sind. Als Ladungsträger treten Ionen und Elektronen auf. Die feste, elektronenleitende Phase besteht aus einem Metall oder Halbleitermaterial, das an eine ionenleitende Elektrolytlösung oder Salzschnmelze angrenzt. Je nachdem, ob Ionen oder Elektronen durch die Phasengrenze treten, unterscheidet man zwischen Metallionen- und Redoxelektroden. Befindet sich ein galvanisches Element im stromlosen Zustand, laufen die an den Elektroden stattfindenden Reaktionen reversibel ab. Die dabei messbare Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden wird als reversible Zellspannung E (früher EMK für elektromotorische Kraft) bezeichnet und muss ebenso wie die freie molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ ein Maß für die reversible Reaktionsarbeit sein. Die Reaktionsarbeit lässt sich durch die elektrische Energie ausdrücken, die eine galvanische Zelle unter isotherm-isobaren Bedingungen für einen Formelumsatz zu liefern vermag. Sie entspricht dem Produkt aus der Potentialdifferenz E und der Ladung Q , die wiederum als Produkt aus Ladungszahl der Zellreaktion z und Faraday Konstante F definiert ist. Mit der Konvention, dass eine exergonische Reaktion eine positive Zellspannung liefert, folgt:

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot E \quad (\text{Gl. 17})$$

Die Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie von der Aktivität der Ionen a_i , der Temperatur und dem Druck, ist durch die van't Hoffsche Reaktionsisotherme mit der freien molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ gegeben.

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod a_i^{v_i} \quad (\text{Gl. 18})$$

Verknüpft man (Gl. 17) mit (Gl. 18) so ergibt sich die nach Walter Nernst benannte Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod a_i^{v_i} \quad (\text{Gl. 19})$$

wobei das Standardpotential E^0 aus dem Quotienten von $-\Delta_R G^0$ und zF gebildet wird und der reversiblen Zellspannung für den Fall entspricht, dass die Aktivitäten a_i aller Komponenten i den Wert 1 haben. Der Wert des Standardpotentials E^0 ist temperaturabhängig. In der Elektrochemie gelten allerdings als Standardbedingungen die Temperatur von $T = 298,15 \text{ K}$ und der Normaldruck von $p = 101,325 \text{ kPa}$.

Liegt in einer Lösung eine Spezies in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor oder soll die gelöste Spezies durch eine chemische Reaktion in eine andere Oxidationsstufe überführt werden, so bildet das sich an einer inerten Elektrode (Au, Pt) einstellende Redoxpotential E^1 nach (Gl. 20)

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{Gl. 20})$$

eine mögliche Kontroll- oder Regelgröße.

Ein Sensor (lat.: Sensus = der Sinn) ist ein Funktions- oder Bauelement, das mittels physikalischer oder chemischer Effekte zur Erfassung von physikalischen, chemischen oder elektrochemischen Größen und deren Umwandlung in elektrische Signale dient [22].

Normalerweise lösliche Metalle können in quasi-unlösliche durch oberflächliche Passivierung überführt werden [23]. Die so modifizierten Metalle können dadurch als elektrochemische Redoxelektroden ähnlich einer Platin-Elektrode eingesetzt werden. Befindet sich eine derartige, inerte Elektrode im Kontakt mit einem Redoxsystem, dient sie dem reversiblen Elektronentransfer zwischen oxidiert und reduzierter Komponente. In Abhängigkeit vom verwendeten Metall und einer eventuellen speziellen Formierung zeigen die Elektroden ein Redoxpotential, welches für einige Oxidationsmittelsysteme der Nernst Gleichung (Gl. 20) folgt.

Der Einfluss weiterer Ionen auf das Elektrodenpotential E durch Störionen S_i wird die Nernstsche Gleichung durch die Nikolski-Eisenman-Gleichung (Gl. 21), einer erweiterten Nernst Gleichung, ausgedrückt [24].

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(a_M + \sum_S k_{M/S} \cdot a_S^{z_M/z_S} \right) \quad (\text{Gl. 21})$$

a_S Aktivität der Störionen S in der Lösung

$k_{M/S}$ Selektivitätskoeffizient für das Mession M und das Störion S

Der Wert des Selektivitätskoeffizienten $k_{M/S}$ beschreibt den Faktor, um den die Lösung an Störionen reicher als an Messionen sein muss, um dieselbe Spannungsantwort hervorzurufen.

Der Selektivitätskoeffizient kann durch die Methode der fixierten Störionenaktivität (Aufnahme einer Kalibrierkurve für das Mession bei konstanter Störionenaktivität) graphisch ermittelt werden. Dabei werden zu einer Lösung des Störions S_i steigende Mengen des Messions M_i zugegeben. Beim Auftragen

¹ E entspricht dem Gleichgewichtspotential U_{eq}

der Kalibrierkurve als Funktion des Logarithmus der Konzentration des Messions erhält man zunächst eine Gerade parallel zur x-Achse; bei höheren Konzentrationen des Messions eine Gerade mit der Steigung S . Der Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt eine Konzentration a_M des Messions aus der der Selektivitätskoeffizient $k_{M/S}$ nach (Gl. 22) berechnet werden kann.

$$k_{M/S} = \frac{a_M}{a_S^{z_M/z_S}} \quad (\text{Gl. 22})$$

2.1.3 Passivität der Metalle

Bei der anodischen Auflösung von Metallen macht man in zahlreichen Fällen die Beobachtung, dass die Stromdichte bei allmählicher Erhöhung der Überspannung anfangs in normaler Weise zunimmt, nach Erreichen eines bestimmten Polarisationswertes jedoch plötzlich stark absinkt. Diese Erscheinung wird als Passivität der Metalle bezeichnet und ist in Abb. 5 als prinzipielle Strom-Spannungskurve für Eisen, Chrom und Nickel aufgezeigt.

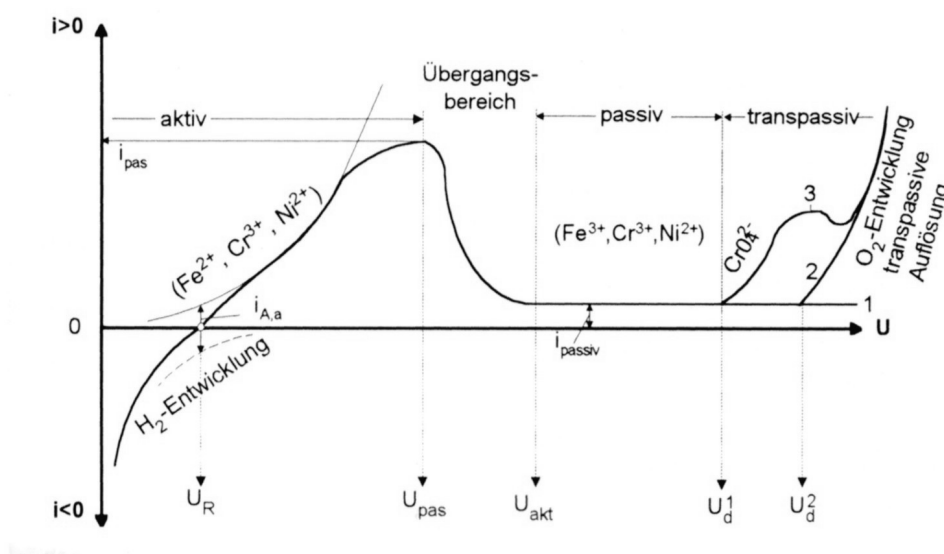


Abb. 5: Strom-Spannungskurve bei Eintritt der Passivität aus [25] mit U_R : Ruhepotential oder freies Korrosionspotential, U_{pas} : Passivierungspotential; U_{akt} : Aktivierungspotential (Flade-Potential); U_d : Durchbruchpotential; i_{pas} : Passivierungsstromdichte; i_{passiv} : Stromdichte im Passivbereich

Die erforderliche Polarisation U_{pas} zur Erzeugung einer Passivschicht kann entweder durch eine äußere Spannungsquelle oder durch ein in der Lösung vorhandenes Redoxsystem hervorgerufen werden [26].

Unter Passivität versteht man einen Zustand der Metalloberfläche, bei dem die Auslösungsgeschwindigkeit trotz erheblich positiver Affinität ($\Delta G < 0$) sehr gering ist. Es gilt als gesichert, dass der passive Zustand durch porenfreie Oxid- oder Salzsichten oder durch vollständige Bedeckung mit chemisorbiertem

Sauerstoff hervorgerufen wird, die den Durchtritt von Me^{z+} -Ionen in die Lösung behindern [27, 28, 29]. Der Begriff „Passivität“ wurde erstmals von Schönbein 1836 [30] in diesem Zusammenhang verwendet und nach DIN EN ISO 8044 [31] als „Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit durch Bildung einer Passivschicht“ definiert.

Die Passivschichtbildung (Gl. 23) kann als Konkurrenzreaktion zur aktiven Metallauflösung (Gl. 24) verstanden werden.



Das nach (Gl. 23) gebildete Oxid $\text{MeO}_{z/2}$ bedeckt und blockiert die entsprechende Oberfläche stetig (die Valenz des Metallkations ist abhängig vom Metall selbst und den Passivierungsbedingungen). Nach dieser Vorstellung müsste bereits eine monomolekulare Oxidbedeckung für eine Passivierung ausreichen. Praktisch wachsen zusätzlich dickere Oxidschichten auf.

Die aus den Bildungsenthalpien und der Entropie der beteiligten Substanzen berechneten Normalpotentiale E^0 nach der prinzipiellen Elektrodenbruttoreaktion (Gl. 23) gebildeten Oxidelektroden nach Vetter [32] sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1: Berechnete Standardpotentiale E^0 aus ΔG für ausgewählte Oxidelektroden [32]

Elektrode	E^0 / V
Au/Au ₂ O ₃	+1,45
Bi/Bi ₂ O ₃	+0,38
Sb/Sb ₂ O ₃	+0,15
Nb/Nb ₂ O ₅	-0,65
Ta/Ta ₂ O ₅	-0,81
Ti/TiO ₂	-0,86
V/V ₂ O ₃	-1,02
Ca/CaO	-1,90

Als Bedingung für den Eintritt der Passivierung eines Metalls muss nach K. J. Vetter [33] an der aktiven Oberfläche eine Stromdichte j fließen, die größer als die Stromdichte j_{max} der aktiven Korrosion am Flade-Potential E_f ist. Tritt Passivierung ohne äußeren Stromfluss auf, muss diese Bedingung durch

die kathodische Teilstromdichte j_{red} des Redoxsystems nach (Gl. 25) erfüllt werden, d. h. das Redoxsystem liefert am Flade-Potential infolge der Reduktion eines Oxidans eine dem Betrag nach größere kathodische Teilstromdichte j_{red} (Kurve 2a in Abb. 6), als die zur Passivierung notwendige anodische Teilstromdichte.

$$|j_{\text{red}}(E_F)| > j_{\text{max}}(E_F) \quad (\text{Gl. 25})$$

mit

$$E_F < E_{\text{redox}} \quad (\text{Gl. 26})$$

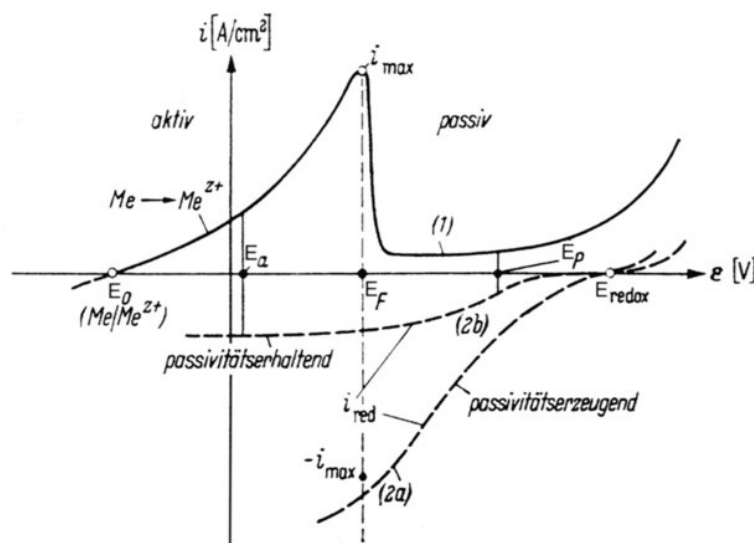


Abb. 6: Bedingungen für die Passivierung eines Metalls nach Vetter [33]

Die Stabilität eines Passivfilms kann durch anodische oder kathodische Prozesse limitiert sein. Eine Auflösung der gebildeten Deckschicht findet immer dann statt, wenn unter den Umgebungsbedingungen (pH-Wert, Potential) die Reduktion oder Oxidation des Oxids thermodynamisch bevorzugt und das sich bildende Produkt löslich im Elektrolyten ist [29]. Auch kann das Oxid chemisch oder durch Inhomogenitäten innerhalb der Passivschicht (Lokalelemente) aufgelöst werden.

2.1.4 Thermodynamik der elektrochemischen Korrosion von Metallen

Das thermodynamische Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist dann erreicht, wenn Hin- und Rückreaktion von gleicher Geschwindigkeit sind (dynamisches Gleichgewicht). Verläuft eine Oxidationsreaktion in einem geschlossenen System unter isothermen und isobaren Bedingungen, kann die Änderung

der freien molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ die Richtung des Reaktionsablaufes beschreiben:

$$\Delta_R G = \sum v_i \cdot \Delta_B G_i \quad (\text{Gl. 27})$$

Für $\Delta_R G < 0$ verläuft die Reaktion freiwillig, bei $\Delta_R G = 0$ befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht. Daraus folgt für die Metalloxidbildung nach:



die Änderung der freien molaren Standardreaktionsenthalpie nach

$$\Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln k_p = \frac{y}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln p_{\text{O}_2} \quad (\text{Gl. 29})$$

$\Delta_R G^0$ Änderung der freien molaren Standardreaktionsenthalpie

p_{O_2} Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck

k_p Gleichgewichtskonstante

Über die Werte der freien molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ kann somit der Gleichgewichtszustand der Oxidation bestimmt werden. Die Tab. 2 enthält eine Aufstellung der Änderungen der freien Enthalpie von reinen Metallen bei Reaktion mit Sauerstoff unter Standardbedingungen bei $T = 298,15 \text{ K}$.

Tab. 2: Änderung der freien molaren Standardreaktionsenthalpien bei Oxidationsreaktionen nach H. Gerischer [34]

$\text{Me}/\text{Me}_x\text{O}_y$	$\Delta_R G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Au}/\text{Au}_2\text{O}_3$	+163,3
$\text{V}/\text{V}_2\text{O}_3$	-1.134,6
$\text{V}/\text{V}_2\text{O}_4$	-1.331,4
$\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$	-1.440,3
Ti/TiO_2	-853,3
W/WO_3	-764,1
$\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	-1.808,7

Die großen negativen Werte von $\Delta_R G^0$ bei Raumtemperatur sind Ausdruck einer großen Instabilität der Metalle auch unter Standardbedingungen. Aussagen

zur Reaktionsgeschwindigkeit und zum Reaktionsweg können bekannter Maßen aus thermodynamischen Werten nicht gewonnen werden.

2.1.5 Kinetik der elektrochemischen Oxidschichtbildung und Ionen-Transfer-Reaktionen (ITR)

Die Methode der kinetischen Untersuchungen von Elektrodenprozessen besteht im Wesentlichen darin, die Bruttoreaktion in ihre Teilreaktionen zu zerlegen und deren Geschwindigkeit zu ermitteln.

Die Elektrodenbruttoreaktion beschreibt den durch den elektrischen Strom stattfindenden Stoffumsatz, der von den Ausgangsstoffen zu den Endprodukten führt und nach dem Faradayschen Gesetz berechnet werden kann.

So gilt für die umgesetzte Masse einer Metallelektrode:

$$\Delta m_{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Me}} \cdot j_{\text{A}} \cdot t}{z \cdot F} \quad . \quad (\text{Gl. 30})$$

Δm_{Me} : Metall-Massenverlust
 j_{A} : anodische Teilstromdichte der Metallauflösung
 M_{Me} : Molare Masse des Metalls
 t : Zeit
 z : umgesetzte Elektronen
 F : Faraday-Konstante

Unter Einbeziehung des Rauheitsfaktors r und der Dichte φ folgt für das zeitliche Wachstum des Oxidfilms in erster Näherung:

$$d = \frac{i \cdot t \cdot M}{z \cdot r \cdot F \cdot \varphi} \quad . \quad (\text{Gl. 31})$$

Nach DIN 50905-2 [35] bezeichnet die Korrosionsgeschwindigkeit im außenstromlosen Zustand die Änderung des Massenverlustes pro Zeit- und Flächeneinheit A :

$$v = \frac{1}{A} \cdot \frac{d\Delta m}{dt} = \frac{M_{\text{Me}}}{z \cdot F} \cdot j_{\text{A}} \quad . \quad (\text{Gl. 32})$$

Im Allgemeinen werden sich der Phasendurchtrittsreaktion Transportvorgänge überlagern, die für die Nachlieferung oder Wegführung der Reaktionspartner sorgen. Als besondere Komplikation können dann noch vor- oder nachgelagerte Reaktionen die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion beeinflussen. Die Gesamtstromdichte j setzt sich aus den Teilstromdichten beim gleichen Potential zusammen.

Für jede Elektrodenbruttoreaktion gibt es ein Gleichgewichtspotential E , für dessen Abhängigkeit von der Aktivität a der Stoffe S_i die Nernstsche Gleichung gilt:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_i^{v_i} \quad . \quad (\text{Gl. 33})$$

An einfachen Metallionen- und Redoxelektroden ohne störende Nebenreaktionen stellt sich das Gleichgewichtspotential relativ schnell ein.

Bei Stromfluss (Ladungsdurchtritt durch Elektrodenreaktion) weicht das Potential vom thermodynamisch berechneten Gleichgewichtswert ab, und es stellt sich ein neues Potential E_i ein. Die Differenz zwischen Gleichgewichtspotential und dem Potential bei Stromfluss wird als Überspannung η bezeichnet:

$$\eta = E_i - E_{\text{rev}} \quad (\text{Gl. 34})$$

Die Gesamtüberspannung η setzt sich additiv aus den Anteilen der Durchtritts- η_D , Diffusions- η_d , Reaktions- η_R , Widerstands- η_W und Kristallisationsüberspannung η_K zusammen.

$$\eta = \eta_D + \eta_d + \eta_R + \eta_K + \eta_W \quad (\text{Gl. 35})$$

Für die Wachstumskinetik eines dreidimensionalen Oxidfilms auf einem Metall wurden für die Schichtdickenzunahme d experimentell zwei grundlegende Gesetze unter Einbeziehung der Materialkonstanten A bis D gefunden:

logarithmisches Gesetz

$$d = A + B \cdot \ln t \quad (\text{Gl. 36})$$

reziprok logarithmisches Gesetz

$$\frac{1}{d} = C - D \cdot \ln t \quad (\text{Gl. 37})$$

In einigen Fällen wurde ein parabolisches Wachstumsgesetz nach (Gl. 38) mit dem materialspezifischen Faktor k ermittelt.

$$d = \sqrt{k \cdot t} \quad (\text{Gl. 38})$$

Zur Erklärung der experimentell gefundenen kinetischen Gesetze des Oxidschichtwachstums sind eine Vielzahl von Modellen entwickelt worden. Die ersten Arbeiten stammen von Güntherschulze und Betz aus dem Jahr 1934 [36].

Sie fanden eine Abhängigkeit des Ionenstroms j von der Feldstärke E nach (Gl. 39) mit den oxidspezifischen Konstanten j_0 , β und deuteten ihn als Ineinandergleiten von Anionen- und Kationengitter

$$j = j_0 \cdot \exp(\beta \cdot E), \quad (\text{Gl. 39})$$

wobei die Feldstärke E durch den Potentialabfall ΔU über die Oxidschichtdicke d_{ox} ausgedrückt werden kann (Gl. 40).

$$E(t) = \frac{\Delta U}{d_{\text{ox}}(t)} \quad (\text{Gl. 40})$$

Gemeinsam ist allen neueren Modellen, dass Oxid-Ionen von der Oxidfilm/Lösung-Schnittstelle zur Metall/Oxidfilm-Schnittstelle transportiert werden, was zu einem Wachstum in das Metall hinein führt. Andererseits müssen Metall-Ionen in die Gegenrichtung wandern. Deren Fluss ist abhängig von den energetischen Faktoren der Bildung von zugehörigen Leerstellen. Eine detaillierte Übersicht der etablierten Oxidbildungsmodelle findet sich bei Lohrengel [37].

Hochfeldmodell (HFM)

Das Hochfeldmodell als Zusammenfassung der Ergebnisse verschiedener Autoren [38, 39, 40, 41] geht von der Gültigkeit der Gleichung (Gl. 39) und eines Sprungmodells aus.

Für die Migration der Ionen ($\text{Me}^{z+}, \text{O}^{2-}$) durch die Deckschicht wird vorausgesetzt, dass die nur entlang einem Potentialgefälle über Zwischengitterplätze erfolgen kann. Diese energetischen Mulden stellen dabei die günstigsten Aufenthaltsorte für die Ionen dar (Abb. 7).

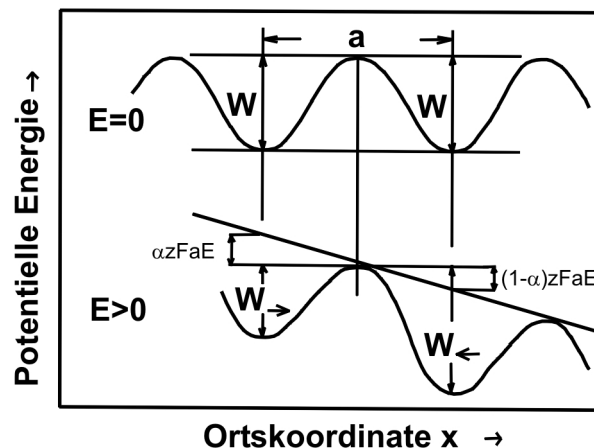


Abb. 7: Einfluss der Feldstärke E bzw. der Aktivierungsenergie W (entspricht E_a) auf den Sprungmechanismus des Hochfeldmodells mit der Sprungweite a nach [42]

Die Wanderung ist aus energetischen Gründen erst nach Anlegen eines äußeren Potentials möglich. Durch dieses Potential über die dünnen Oxidschichten werden sehr große Feldstärken E (10^6 bis 10^7 V/cm) erzeugt, die die Aktivierungsenergie W ausreichend erniedrigen.

Nach Gleichung (Gl. 39) steigt die Schichtdicke d mit der Stromdichte j an, und demzufolge sinkt die Feldstärke E .

$$E = \frac{U - U_{ox}}{d} \quad (\text{Gl. 41})$$

Mit dem Hochfeldmodell gilt für die Abhängigkeit der Stromdichte bei der Oxidation j_{ox} nach dem Ansatz von Gütherschulze (Gl. 39) und in Analogie zur Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 10) mit der Sprungentfernung a der Ladungsträger unter Wirkung der Feldstärke E :

$$j_{ox} = j_{0,ox} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot a \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot E\right) \quad (\text{Gl. 42})$$

Die Wachstumsrate kann aus einer Kombination aus Gleichung (Gl. 39) und (Gl. 30) nach (Gl. 43):

$$\frac{dd}{dt} = \frac{M \cdot j}{z \cdot r \cdot F \cdot \varphi} \cdot e^{\beta \cdot E} \quad (\text{Gl. 43})$$

oder allgemeiner:

$$\frac{dd}{dt} = A \cdot e^{\frac{B}{d}} \quad (\text{Gl. 44})$$

bestimmt werden.

Die näherungsweise Lösung dieser Differentialgleichung führt zu einem reziprok logarithmischen Wachstumsgesetz [43] nach (Gl. 45).

$$\frac{1}{d} = A' - \frac{1}{B} \cdot \ln t \quad (\text{Gl. 45})$$

Der Filmbildungsfaktor $k=(dd/dU)$ beschreibt das Ansteigen der Filmdicke mit dem Polarisationspotential nach:

$$d = k \cdot (U - U_{ox}) \quad (\text{Gl. 46})$$

Point Defect Model (PDM)

Das PDM basiert auf der Wanderung von Punktdefekten (Sauerstoff- und Metallleerstellen) unter Einwirkung eines elektrostatischen Feldes innerhalb des Films [44, 45]. Die Feldstärke innerhalb der Oxidschicht ist durch die Bildung von Elektron/Loch-Paaren stabilisiert und damit unabhängig vom angelegten Potential und der Schichtdicke. Der zeitbestimmende Schritt ist der Transport der Leerstellen durch die Oxidschicht.

Das Wachstum der Oxidschicht wird allgemein durch die Beziehung (Gl. 47) oder für den stationären Zustand ($dd/dt=0$) durch (Gl. 48) ausgedrückt [46].

$$\frac{dd}{dt} = a \cdot e^{-b \cdot d} - c \quad (\text{Gl. 47})$$

$$d_{ss} = \frac{1}{b} \cdot \ln \frac{a}{c} \quad (\text{Gl. 48})$$

Universelles Zeitgesetz

Zur Ermittlung der Zeitabhängigkeit des Oxidwachstums mit potentiostatischen Stromtransienten wird ein universell anwendbares Zeitgesetz benötigt. Eine Möglichkeit dafür stellt (Gl. 49) dar.

$$j \sim t^n \quad (\text{Gl. 49})$$

Gibt man den Exponenten n frei, um die (Gl. 49) auf beliebige Zeitabhängigkeiten anwenden zu können, und nutzt die doppellogarithmische Darstellung, folgt:

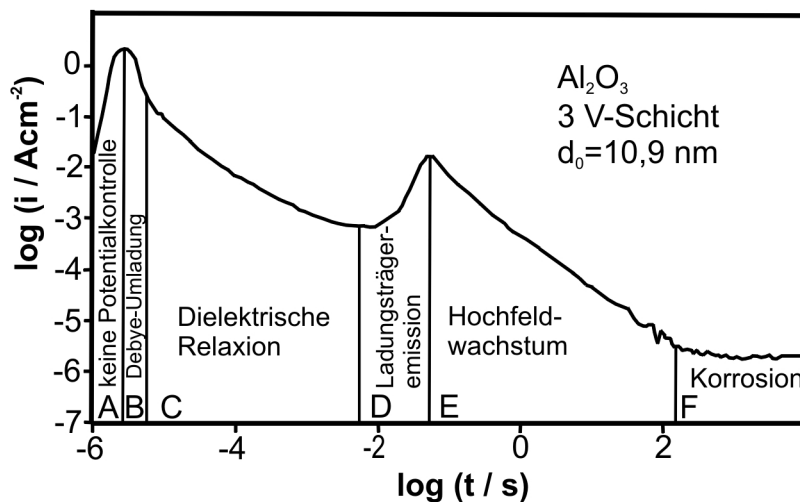
$$\frac{d \log j}{d \log t} = n \quad (\text{Gl. 50})$$

Der Anstieg n der Geraden repräsentiert dann die Prozesse, wie in Tab. 3 gezeigt.

Tab. 3: Anstieg n in (Gl. 50) und typische Deutung nach [47]

Anstieg n in (Gl. 50)	Mechanismus
0	Korrosion
-0,5	Diffusion
> -1	Dielektrische Relaxion (kein Faradaystrom)
-1	Oxidwachstum nach dem Hochfeld-Gesetz

Das Wachstumsgesetz kann u.a. durch potentiostatische Stromtransienten ermittelt werden, deren Verlauf in Abb. 8 am Beispiel der Bildung von Al_2O_3 dargestellt ist.

Abb. 8: Typischer potentiostatischer Stromtransient am Beispiel des Al_2O_3 nach [48]

Der Verlauf in Abb. 8 wird wie folgt gedeutet: Innerhalb der ersten $10 \mu\text{s}$ erfolgt die Umladung der Doppelschichtkapazität B, danach eine dielektrische Relaxion C mit anschließender Ladungsträgeremission D. Das eigentliche Oxidschichtwachstum setzt erst in Phase E ein und folgt in diesem Beispiel mit einem Anstieg von $n = -1$ dem Hochfeldgesetz. In Phase F setzt mit einem Anstieg n nahe null Korrosion ein.

Temperaturabhängigkeit der Oxidschichtbildung

Die Temperaturabhängigkeit der Oxidschichtbildung und damit die Korrosionsstromdichte j_k folgt der Arrhenius-Gleichung.

$$\log j_k = \frac{-E_a}{2,303 \cdot R \cdot T} + \text{const.} \quad (\text{Gl. 51})$$

Durch Auftragen von $\log j_k$ über T^{-1} im Charakter eines Arrhenius-Plots kann aus dem Anstieg der Geradengleichung die Aktivierungsenergie E_a für den Korrosionsprozess ermittelt werden. Über die Höhe der Aktivierungsenergie kann der zugrunde liegende Ladungstransferprozess abgeschätzt werden.

Tab. 4: Daten für passive Filme und Daten zum Hochfeldwachstum der Oxide aus [43, 49] mit der Dichte φ , der Dielektrizitätskonstante ϵ , der Donatorkonzentration N_D , der Überföhrungszahl der Kationen t_+ , dem Schichtbildungsfaktor k , der Schichtdicke d_0 bei $U=0$ V und den Hochfeldkonstanten β und i_0

Metall	Oxid	φ (g/cm ³)	ϵ	N_D (cm ⁻³)	t_+	k (nm/V)	d_0 (nm)	β	i_0
Titan	TiO ₂	3,4-4,2	7-114	10 ²⁰	0,4	1,3-3,3	1,3-4,5	56	10 ⁻¹⁷
Niob	Nb ₂ O ₄	4,4-5	41-48	10 ¹⁸ -10 ¹⁹	0,33	2,1-3,7	1,5-3,6	34	10 ⁻¹²
Vanadium	V ₂ O ₅	3,4-4,3	-	-	0,28	6,5	5	-	-

2.1.6 Struktur und chemische Zusammensetzung von metallischen Oxidschichten

Die Analyse der Struktur von anodisch erzeugten Oxidschichten gestaltet sich auf Grund der meist nur im nm-Bereich liegenden Schichtdicke sehr anspruchsvoll. Untersuchungen mit röntgenographischen Methoden zeigten, dass meist amorphe Oxidschichten gebildet werden. Oft sollten sich unter den gewählten elektrochemischen Bedingungen Oxidhydrate ausbilden, die bei derartigen ex-situ Untersuchungen nicht zu exakten Ergebnissen führen. Neuere Untersuchungen mit STM oder in-situ X-ray Scattering zeigen aber, dass sich auf Eisen ein kristalliner Passivfilm ausbilden kann [29].

Über die chemische Zusammensetzung der elektrochemisch erzeugten metallischen Oxidschichten lassen sich keine generellen Aussagen treffen. Die Zusammensetzung und die Dicke der Oxidschichten ist neben den Herstellungsparametern natürlich vom Grundmetall selbst abhängig und bedarf für jedes System Metall/Metalloxid und seine Herstellungsbedingungen eine Analyse mit

den bekannten Oberflächenanalysenmethoden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Augerelektronenspektroskopie (AES) oder Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS). Die chemische Zusammensetzung ist zudem oft von der Bildung nichtstöchiometrischer Verbindungen geprägt.

Titan

Im Falle des Titans kann in den meisten Fällen von der Bildung einer geschlossenen, passiven TiO_2 Schicht ausgegangen werden [29, 50, 51]. Die Struktur des gebildeten TiO_2 ist bei geringen Passivierungspotentialen oft amorph [81, 29, 50], bei höheren Potentialen oder langsamer Bildung kristallin (Anastas) [29, 82]. Titandioxid ist thermodynamisch betrachtet sehr stabil in einem pH-Bereich zwischen 2 und 12 (siehe Pourbaix-Diagramm in Abb. 2).

Niob

Anodisch erzeugte passive Oxidschichten auf Niob sind normalerweise amorph mit der Zusammensetzung Nb_2O_5 [94]. Dies stimmt auch mit den thermodynamischen Daten im Pourbaix-Diagramm überein (Abb. 3).

Vanadium

Bei der anodischen Erzeugung einer Oxidschicht auf Vanadium wird zum einen von der Bildung von V_2O_5 [51] oder V_2O_3 [4] ausgegangen. Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallen wird Vanadium in sauren Lösungen nicht passiv und geht über ein monovalentes Intermediat in Lösung [114]. Ein passives Verhalten von Vanadium konnte nur in bariumionenhaltigen Elektrolytlösungen (z. B. $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) ab einem pH-Wert > 4 und für Potentiale zwischen 0,09 V und 0,25 V vs. SCE beobachtet werden [114]. XPS-Untersuchungen zur möglichen Zusammensetzung der entstehenden Oxidschicht lassen eher $5\text{BaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$ als reines Vanadiumoxid vermuten.

2.1.7 Metallische Oxidschichten mit Halbleitereigenschaften und Elektronen-Transfer-Reaktionen (ETR)

Die bei der anodischen Oxidation der untersuchten Metalle erzeugten Oxidschichten können, wie Tab. 5 zeigt, Halbleiter vom n-Typ ähnlich vieler Metalloxide sein. Diese elektronische Eigenschaft der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt ist von großem Interesse bei der Frage nach dem Einfluss der elektronischen Struktur der Elektrode auf die Eigenschaften der Phasengrenze bzw. wie sie sich auf die stattfindenden elektrochemischen Reaktionen auswirkt.

Tab. 5: Halbleitereigenschaften der Passivfilme auf Titan, Vanadium und Niob aus [51, 29] bei RT mit der Ausdehnung der Bandlücke E_g , dem Flachbandpotential U_{FB} und der Donatorkonzentration N_D

System	E_g / eV	U_{FB}	N_D / cm^{-3}	Leitungstyp
Ti/TiO ₂	3,2-3,8	0-0,3	10^{20}	n
V/V ₂ O ₅	-	-	-	n
Nb/Nb ₂ O ₅	3,4-5,3	-0,08	10^{18} - 10^{19}	n

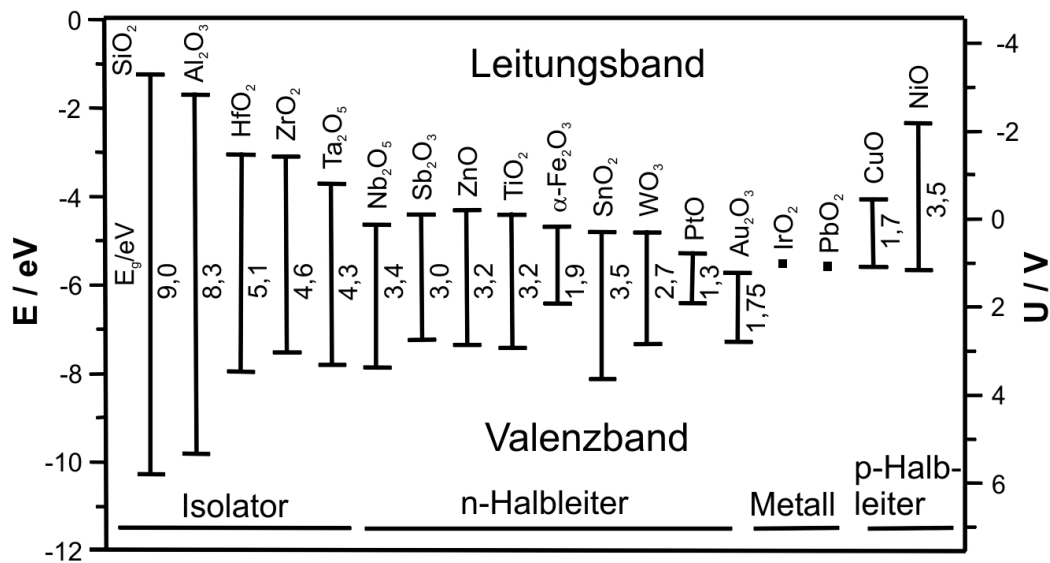


Abb. 9: Werte und Position der Leitungs- und Valenzbänder von Oxidfilmen bei Raumtemperatur nach [52]

Die Eigenschaften eines Halbleitermaterials sind maßgeblich durch die Bildung von Energiebändern durch delokalisierte Orbitale mit einer zwischen dem Valenzband (vollständig gefüllt bei $T = 0$ K) und dem Leitungsband (leer bei $T = 0$ K), vorhandenen verbotenen Zone, der so genannten Bandlücke gekennzeichnet. Diese hat für Halbleiter eine Ausdehnung zwischen $E_g = 0,1$ eV und $E_g = 4$ eV.

Bei Raumtemperatur können einige Elektronen e^- durch thermische Anregung aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden und hinterlassen dort positiv geladene Löcher h^+ . Ein elektrischer Strom kann durch diese Elektronen im Leitungsband und die entsprechenden Löcher im Valenzband transportiert werden. Das höchste besetzte Energieniveau von Elektronen bei $T = 0$ K, liegt bei einem intrinsischen Halbleiter (Eigenhalbleiter) ungefähr in der Mitte der Bandlücke und wird als Fermi-Niveau mit der dazugehörigen Fermi-Energie E_F bezeichnet. Durch Dotierung kann die Leitfähigkeit eines Halbleiters erhöht werden. Dabei werden Fremdatome in den Halbleiter eingebracht, die lokalisierte elektronische Zustände in der eigentlich verbotenen

Zone bilden und zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus führen. Dadurch wird der Übergang von Elektronen in das Leitungsband vereinfacht. Sind die gebildeten, neuen energetischen Zustände wenig unterhalb des Leitungsbandes und geben Elektronen in das Leitungsband ab, werden sie als Donatoren bezeichnet und führen bei Überschuss zu n-Typ Halbleitern. Akzeptoren hingegen sind freie Zustände knapp oberhalb des Valenzbandes. Sie können Elektronen aufnehmen und dadurch zusätzlich Löcher im Valenzband bilden. Das Fermi-Niveau wird zum Valenzband abgesenkt und man spricht von einem Halbleiter vom p-Typ.

Viele metallische Oxidschichten, wie auch die von Titan, Niob und Vanadium (Tab. 5), zeigen halbleitende Eigenschaften. Diese sind auf das Entstehen von Gitterfehlstellen (Frenkel- oder Schottkydefekte) bei der Bildung der Oxidschichten zurückzuführen. Charakteristisch für den n-Leitungstyp sind oft Schottky-Defekte, Leerstellen im Kristallgitter, die bei Oxiden durch Sauerstoffleerstellen im Anionengitter gebildet werden. Diese Leerstellen sind Ursache der Abgabe von Elektronen ins Leitungsband, deren Konzentration proportional der Sauerstoffleerstellenkonzentration ist. Das Valenzband wird normalerweise durch das 2p-Orbital des Sauerstoffs, das Leitungsband durch das äußere Orbital des Metalls dargestellt [53]. Im Falle von V_2O_5 wird das Leitungsband durch leere V3d-Zustände (V^{5+} , $3d^0$) gebildet, wie die Darstellung der berechneten, partiellen Zustandsdichten nach Eyert et al. [54] in Abb. 10 zeigen.

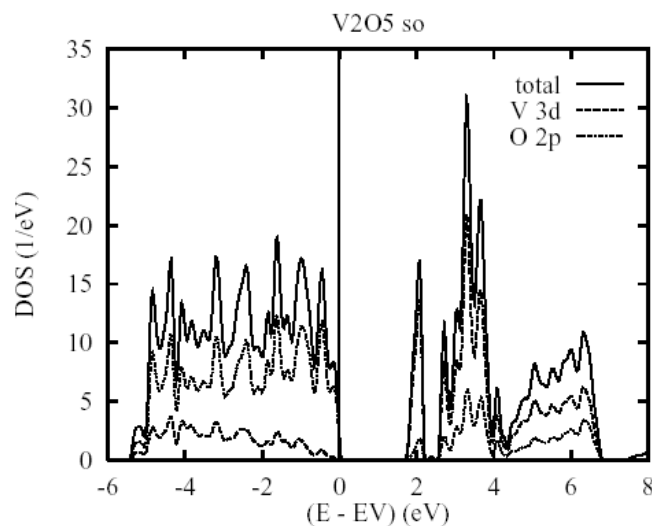


Abb. 10: Vollständige und partielle Zustandsdichte (DOS) von V_2O_5 nach [54]

Die Anordnung der Ionen als VO_6 -Oktaeder und der aus der Hybridisierung resultierenden Aufspaltung der V3d-Zustände nach der Ligandenfeldtheorie führt zu t_{2g} - und e_g -Zuständen, wobei die Leitungsbandunterkante hauptsächlich durch die t_{2g} -Bänder gebildet wird (Abb. 11).

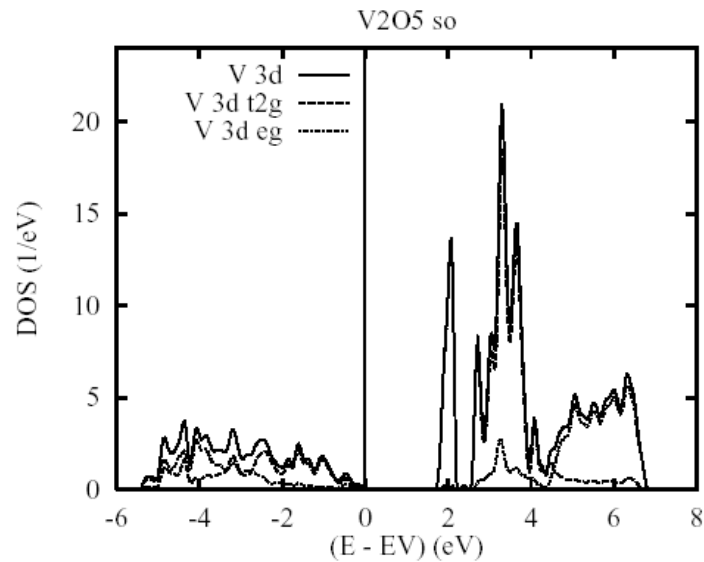


Abb. 11: Vollständige Zustandsdichte des V3d-Bandes partielle Zustandsdichte der t_{2g} - und e_g -Orbitale in V_2O_5 nach [54]

An der äußeren Begrenzung des halbleitenden Materials kommt es auf Grund des Elektronenflusses vom Halbleiter zum Elektrolyten (Einstellung eines energetischen Gleichgewichts) zur Ausbildung der Raumladungsrandschicht (Raumladungszone) mit vom Leitungstyp abhängigen charakteristischen Bandverbiegungen. Für einen n-Typ Halbleiter zeigten sich im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten die in Abb. 12 dargestellten Energieschemata für den Gleichgewichtsfall (a) und die Flachbandsituation (b).

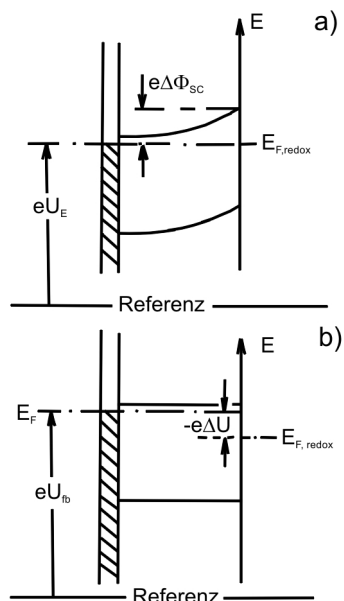


Abb. 12: Bandverbiegung an der Phasengrenze n-Typ Halbleiter/Elektrolyt (a) und Aufhebung der Bandverbiegung beim Flachbandpotential (b) nach [55]

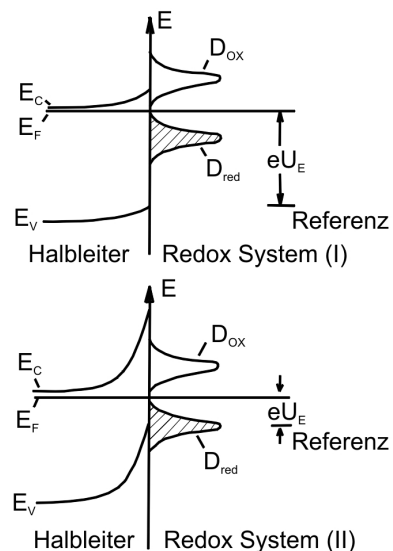


Abb. 13: Bandverbiegung an der Phasengrenze n-Typ Halbleiter/Elektrolyt für zwei Redoxsysteme unterschiedlicher Konzentration nach [56]

Im Gleichgewichtsfall ist das Fermi-Niveau durch das ganze System konstant, das heißt $E_F = E_{F, \text{redox}}$. Das Elektrodenpotential (eU_E in Abb. 12) ist die Differenz zwischen dem Fermi-Niveau der Elektrode und dem Energie-Niveau der Referenz-Elektrode. Eine Änderung des angelegten Elektrodenpotentials verursacht eine äquivalente Änderung der Bandverbiegung [$\Delta(eU_E) = \Delta(e\Delta\phi_{SC})$]. Der Flachbandfall ist durch ein Potential eU_{fb} gekennzeichnet, bei welchem die Bandverbiegung aufgehoben wird. Die Bandverbiegung ist abgesehen von dem angelegten Potential auch von der Konzentration des mit der halbleitenden Phasengrenze in Kontakt stehenden Redoxsystem und dem Standard Redoxpotential, wie in Abb. 13 gezeigt, abhängig.

Die Höhe der energetischen Barriere U_S kann im Falle eines äußeren Potentials $U_{\text{appl.}}$ durch anodische Polarisierung mittels (Gl. 52) bestimmt werden.

$$U_S = U_{\text{appl.}} - U_{fb} \quad (\text{Gl. 52})$$

Liegt kein äußeres Potential an und ist der Halbleiter im Kontakt mit einem Redoxsystem gilt mit dem Redoxpotential $E_{F, \text{redox}}$:

$$U_S = E_{F, \text{redox}} - U_{fb} \quad . \quad (\text{Gl. 53})$$

Im Gegensatz zu reinen Metallelektroden, die keine Begrenzung der Ladungsträgerkonzentration aufweisen, sind Prozesse am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt sowohl von der Ladungsträgerkonzentration an der Elektrodenoberfläche als auch von der Konzentration der Reduktions- und Oxidationsmittel abhängig. Die mögliche Elektronentransferreaktion an der Phasengrenze bedingt das Aufbringen einer Aktivierungsenergie E_A zur Überwindung der Barriere Halbleiter/Elektrolyt nach dem Potentialtopfmodell.

Nach Gerischer [57] kann ein Elektronenübergang an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt jeweils zwischen einem besetzten und unbesetzten Term in der Elektrode bzw. im Elektrolyten auf gleicher energetischer Höhe erfolgen, wobei der Elektronenaustausch in unmittelbarer Nähe der Bandkanten sehr bevorzugt ist. Maßgeblich, wo der Elektronenaustausch stattfindet, ist die relative Lage der Bandkanten des Halbleiters zum Fermi-Niveau des Redoxelektrolyten. Weiterhin können Oberflächenzustände oder Störterme zwischen den Bändern am Elektronenaustausch teilnehmen. Zum Einfluss der Lage des Redoxpotentials auf den Elektronenaustausch führt Gerischer in Übereinstimmung mit Dewald [58] aus, dass bei hohem, positivem Redoxpotential das Fermi-Niveau tief liegt und damit ein Austausch über das Valenzband und bei negativerem Redoxpotential ein Austausch über das Leitungsband begünstigt ist.

Der Potentialabfall U über der Schnittstelle Halbleiter/Elektrolyt setzt sich zusammen aus der Phasengrenze U_{SC} , der Helmholtz-Doppelschicht U_H und der Gouy-Chapman-Schicht U_G .

$$U = U_{SC} + U_H + U_G \quad (\text{Gl. 54})$$

In die dazugehörige differentielle Kapazität C_d geht zusätzlich die an Oberflächenzuständen entstehende Kapazität C_{SS} ein.

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H + C_{SS}} + \frac{1}{C_G} \quad (\text{Gl. 55})$$

C_d differentielle Kapazität
 C_{SC} Kapazität der Phasengrenze (Raumladungskapazität)
 C_H Kapazität der Helmholtz-Doppelschicht
 C_{SS} Kapazität durch Oberflächenzustände
 C_G Kapazität der Gouy-Chapman-Schicht

Unter der Voraussetzung, dass keine Oberflächenzustände mit C_{SS} existieren und $C_{SC} \ll C_H, C_G$ ist, gilt:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_{SC}} \quad (\text{Gl. 56})$$

Die Raumladungskapazität ist definiert als:

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{dU_{SC}}, \quad (\text{Gl. 57})$$

wobei die Raumladung Q_{SC} und das Potential U_{SC} über die Poisson-Gleichung verknüpft sind.

$$\frac{d^2 U_{SC}}{dx^2} = -\frac{Q(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (\text{Gl. 58})$$

Die Ladung Q beinhaltet dabei alle mobilen Ladungsträger.

$$Q(x) = e[N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (\text{Gl. 59})$$

x Abstand von der Oberfläche
 $n(x)$ Konzentration der Elektronen
 $p(x)$ Konzentration der positiven Löcher
 N_D Konzentration der Donatoren
 N_A Konzentration der Akzeptoren

Die Integration der Poisson-Gleichung unter Berücksichtigung einiger Vereinfachungen und Randbedingungen [59] führt zu einer direkten Abhängigkeit der Raumladungskapazität C_{SC} vom Potential über der Raumladungsschicht:

$$C_{SC} = f(U_{SC}) \quad (\text{Gl. 60})$$

und der Mott-Schottky-Gleichung als Näherung:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) , \quad (\text{Gl. 61})$$

ϵ	Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
e	Elementarladung ($1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}$)
N_D	Donatorendichte (cm^{-3})
$U_{\text{appl.}}$	angelegtes Potential (V)
U_{fb}	Flachbandpotential (V)
k	Boltzmann-Konstante ($1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
T	Temperatur (K)

wobei der Potentialabfall über der Raumladungszone U_{SC} (Bandverbiegung) als Differenz zwischen dem gemessenen Potential U und dem Flachbandpotential U_{fb} näherungsweise (auf Grund des möglichen Potentialabfalls über der Helmholtzschicht) durch (Gl. 62) gegeben ist.

$$U_{SC} = U - U_{fb} \quad (\text{Gl. 62})$$

Das Auftragen von gemessenen Kapazitätswerten nach der Mott-Schottky-Gleichung als $1/C_{SC}^2$ gegen das Potential U (Abb. 14) ergibt im Idealfall eine Gerade (Abweichungen durch zusätzliche lokalisierte Energiezustände bedingt durch die oft amorphen Eigenschaften der Oxidfilme) aus deren Abszissenabschnitt man das Flachbandpotential U_{fb} und bei bekannter Dielektrizitätskonstante ϵ aus dem Anstieg der Geraden die Dichte der Donatoren N_D und die Breite der Raumladungszone W (Gl. 63) berechnen kann. Aus dem Vorzeichen des Anstiegs der Geraden kann zugleich der Leitungstyp ermittelt werden. Ein negativer Anstieg entspricht einem p-Halbleiter, ein positiver einem n-Halbleiter [60, 23].

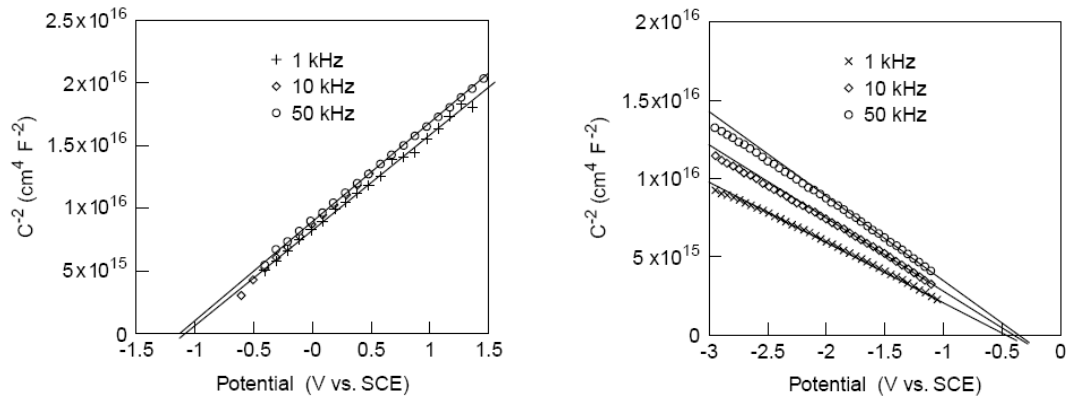


Abb. 14: Auftragung nach Mott-Schottky für Silizium als n-Typ (links) und als p-Typ Halbleiter im Elektrolytkontakt nach [6]

$$W = \left| \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{e \cdot N_D} \cdot \left(U_S - \frac{k \cdot T}{e^0} \right) \right|^{0,5} \quad (\text{Gl. 63})$$

Zur Ermittlung der Ausdehnung der Bandlücke E_g von Halbleitermaterialien und der Natur des Bandübergangs (direkt oder indirekt) kann die Anregung des Elektronenübergangs mittels Belichtung bei gleichzeitigem Kontakt des zu untersuchenden Materials mit einem Elektrolyten untersucht werden.

Trifft Licht der Wellenlänge λ mit einer Energie $h\nu > E_g$ auf eine Halbleiteroberfläche, werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Die durch diese Anregung erzeugte Ladungstrennung (Elektron-Loch-Paare) generiert einen messbaren Photostrom i_{ph} (Gl. 64) mit der Intensität des einfallenden Lichtes Φ und dem optischen Absorptionskoeffizienten α nach (Gl. 65).

$$i_{ph} = q \cdot \Phi \cdot \alpha \cdot W \quad (\text{Gl. 64})$$

$$\alpha = A \cdot \frac{(h \cdot \nu - E_g)^n}{h \cdot \nu} \quad (\text{Gl. 65})$$

In die Gleichung für den Absorptionskoeffizienten geht die von der elektronischen Struktur des Werkstoffes abhängige Konstante A und die von der Natur des Elektronenübergangs bestimmte Konstante n ein. Ist $n = 0,5$ in (Gl. 65) findet ein direkter Elektronenübergang vom Valenz- zum Leitungsband und für $n = 2$ ein indirekter Elektronenübergang statt. Durch Auftragung der Messergebnisse als $(i_{ph} - h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ Plots kann bei angelegtem konstantem Potential die Energiebreite der Bandlücke bestimmt werden. Aus der Art des ermittelten Photostroms (anodisch oder kathodisch) kann weiterhin der Leitungstyp des Halbleiters charakterisiert werden. Das Flachbandpotential U_{fb} ergibt sich bei Auftragen des Photostroms über dem angelegten Potential.

Ergänzend zu Tab. 5 zeigen weitere Untersuchungen bezüglich der Halbleitereigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien folgende Charakteristik:

Titan

Das elektrochemisch auf Titan gebildete Titandioxid wird von den meisten Autoren als n-Typ Halbleiter mit einer Bandlücke um 3,2 eV angegeben (z. B. von U. Stimming [61] mit 3,3 eV oder von H. Gräfe [62] mit 3,25 eV für einen indirekten Elektronenübergang).

Niob

Die normalerweise amorphe Oxidschicht auf Niob aus Nb_2O_5 ist ein Halbleiter mit n-leitenden Eigenschaften [63].

Vanadium

Reines Vandiumpentoxid ist n-leitend, weist im reinen Zustand eine experimentell ermittelte Bandlücke von $E_g = 2,2$ eV [64, 65] auf. Die Ergebnisse der Berechnungen von A. Chakrabarti et al. [66] ergaben eine Bandlücke von 2,3 eV für einen direkten und 1,9 eV für einen indirekten Bandübergang.

2.2 Titan, Vanadium, Niob und ihre Oxide

Titan, Vanadium und Niob sind Übergangsmetalle der 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Alle drei Elemente besitzen nicht-aufgefüllte d-Niveaus. Titan erreicht durch Abgabe der zwei d- und zwei s-Elektronen mit der formalen Wertigkeit +4 die stabile Edelgaskonfiguration des Argons. Vanadium muss dafür seine drei d- und zwei s-Elektronen (+5) abgeben. Um die Krypton-Konfiguration zu erreichen, gibt Niob vier d- und ein s-Elektron (+5) ab. Ausgewählte Eigenschaften der drei Metalle sind in Tab. 6 dargestellt.

Tab. 6: Ausgewählte Eigenschaften der Metalle Titan, Vanadium und Niob [67, 68, 69]

Eigenschaften	Titan	Vanadium	Niob
Ordnungszahl Z	22	23	41
Atomgewicht [g/mol]	47,88	50,94	92,91
Elektronenkonfiguration	[Ar] 3d ² 4s ²	[Ar] 3d ³ 4s ²	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹
Oxidationszustände	0, 2, 3, 4	0, 2, 3, 4, 5	0, 2, 3, 4, 5
Dichte bei RT [g/cm ³]	4,51	6,09	8,58
Elektronegativität (Pauling-Skala)	1,54	1,63	1,6
Schmelzpunkt [°C]	1.677	1.919	2.468
Siedepunkt [°C]	3.262	3.400	4.930
Atomradien im Metall-Gitter [pm]	145	131	143
Ionenradien [pm]			
Me ⁵⁺	-	54	64
Me ⁴⁺	60	58	68
Me ³⁺	67	64	72
Me ²⁺	86	79	76

Reines Titan ist silberweiß, ein Leichtmetall, ein guter Elektronenleiter ($\sigma = 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Seine Atome ordnen sich bis $\vartheta = 882,5 \text{ °C}$ in einer beständigen hexagonal-dichtesten Packung (α -Modifikation). Oberhalb dieser Temperatur ist die Hochtemperaturmodifikation β -Titan mit einer kubisch-raumzentrierten Ordnung stabil [70]. Vanadium ist stahlgrau und besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter. Niob ist silberweiß, weich und bildet ebenfalls ein ku-

bisraumzentriertes Gitter. Die Metalle ordnen sich in die elektrochemische Spannungsreihe (Tab. 7) in die Gruppe der unedlen Metalle ein. Einige ausgewählte Eigenschaften ihrer Oxide sind in den Tab. 8 bis Tab. 9 kurz wiedergegeben.

Tab. 7: Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle Niob, Vanadium und Titan [71]

Metall	Reaktion	E^0 / V
Niob	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb(s)$	-1,099
Vanadium	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1,175
Titan	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	-1,630

Tab. 8: Eigenschaften einiger Titan- und Vanadiumoxide

Oxid	Eigenschaften
Titan(IV)-oxid (TiO_2)	weiß, drei Modifikationen (Rutil, Anastas und Brookit), Schmelzpunkt 1.855 °C, amphoter und in sauren Lösungen löslich, in Ti(IV)-Lösungen entsteht unter Zugabe von H_2O_2 das orangefarbene Ion $[Ti(O_2)OH]^+$
Titan(III)-Oxid (Ti_2O_3)	blauschwarz und chemisch recht beständig, wird nur von oxidierenden Säuren angegriffen.
Titan(II)-oxid (TiO)	bronzefarben, in wässrigen Lösungen durch eine sofortige Oxidation nicht bekannt
Vanadium(V)-oxid (V_2O_5)	orangerot, Schmelzpunkt 658 °C, amphoter, in Wasser schwerlöslich, entsteht durch Oxidation des Vanadiums, in Säuren löst es sich unter Bildung des gelben Dioxovanadium(V)-Ions $[VO_2]^+$
Vanadium(IV)-oxid (VO_2)	blauschwarz, Schmelzpunkt 1.637 °C, amphoter, löst sich in Säuren unter Bildung des blauen Oxovanadium(IV)-Ions $[VO(H_2O)_5]^{2+}$
Vanadium(III)-oxid (V_2O_3)	schwarz, hochschmelzend (Smp. 1.967 °C) und basisch, in Säuren löst es sich unter Bildung des grünen Komplexes $[V(H_2O)_6]^{3+}$
Vanadium(II)-oxid (VO)	schwarz mit metallischen Glanz, basisch und löst sich in Säuren unter Bildung von violetten $[V(H_2O)_6]^{2+}$ -Ionen, die elektrischen Eigenschaften der Vanadiumoxide reichen vom metallischen Leiter über Halbleiter bis zum Isolator [72].

Tab. 9: Eigenschaften einiger Niobiumoxide

Oxid	Eigenschaften
Niob(V)-oxid (Nb_2O_5)	weißes, chemisch relativ inertes Pulver von dem zahlreiche Modifikationen bekannt sind
Niob(IV)-oxid (NbO_2)	blauschwarzes Pulver
Niob(II)-oxid (NbO)	grau mit guten (metallischen) elektrischen Eigenschaften

Legierungen aus Titan, Vanadium und Niob

Titan und seine ternären Legierungen mit Vanadium oder Niob werden oft als orthopädische Implantate eingesetzt. Auf Grund ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität durch die Ausbildung deckender Oxidschichten sind die Legierungen Ti6Al4V und Ti6Al4Nb am weitesten verbreitet [73]. Das Phasendiagramm für die ternäre Legierung V-Nb-Ti bei $T = 1.273 \text{ K}$ gibt eine vollständige Mischbarkeit an [74]. Die Ausbildung von polykristallinen Mischkristallen in einer nicht umgeformten Gusslegierung wurde in der verwendeten Legierung V-49Nb-4Ti durch Differential Interference Contrast (DIC) mikroskopischen Untersuchungen bestätigt (siehe Anlage). Die Phasendiagramme für die binären Legierungen V-Ti, V-Nb und Ti-Nb sind in Abb. 15 bis Abb. 17 dargestellt.

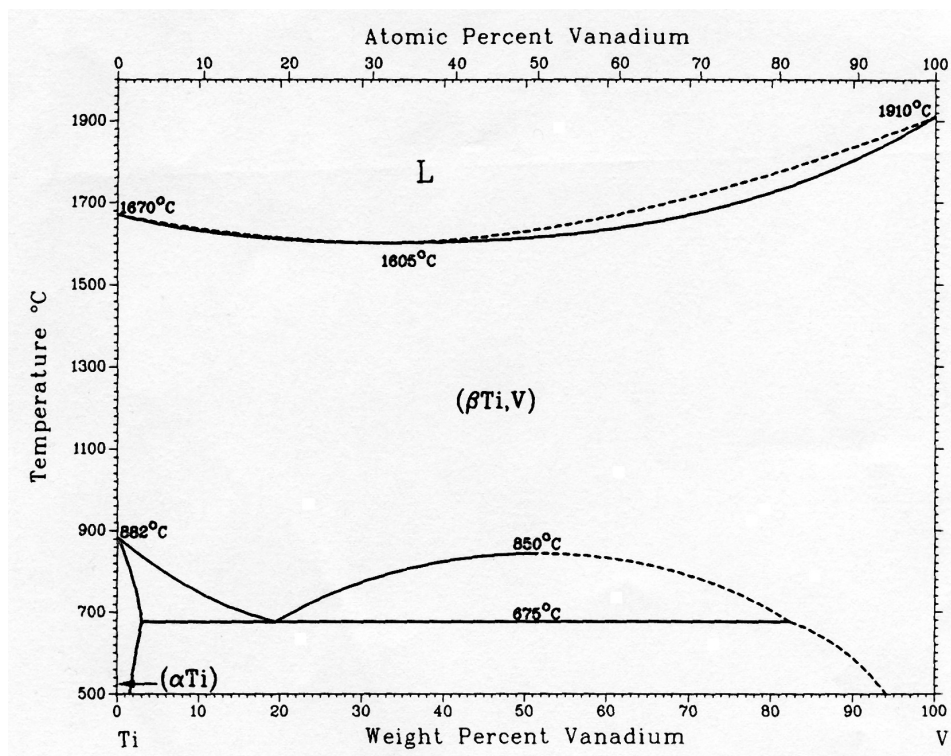


Abb. 15: Phasendiagramm des Systems V-Ti bei Normaldruck nach [74]

Das Zustandsdiagramm V-Ti in Abb. 15 zeigt eine vollständige Mischbarkeit beider Komponenten im flüssigen, sowie geringe Mischbarkeit sowie Umwandlung im festen Zustand. Unterhalb der Soliduslinie treten fünf einzelne Phasen mit einem eutektischen Punkt auf. Es bildet sich ein Eutektikum mit den fein verteilten Phasen β -Ti und V. Links und Rechts vom eutektischen Punkt stehen das Eutektikum β -Ti, V mit α -Ti bzw. β -Ti, V mit V im Gleichgewicht. Bei weiter sinkender Temperatur bildet sich die Phase α -Ti + V. Bei geringem Anteil an Vanadium in der Legierung tritt ein Existenzbereich einer α -Ti-Mischkristallphase auf.

Das Phasendiagramm für V-Nb (Abb. 16) zeigt bei Normaldruck vollständige Mischbarkeit der Komponenten im festen und flüssigen Zustand.

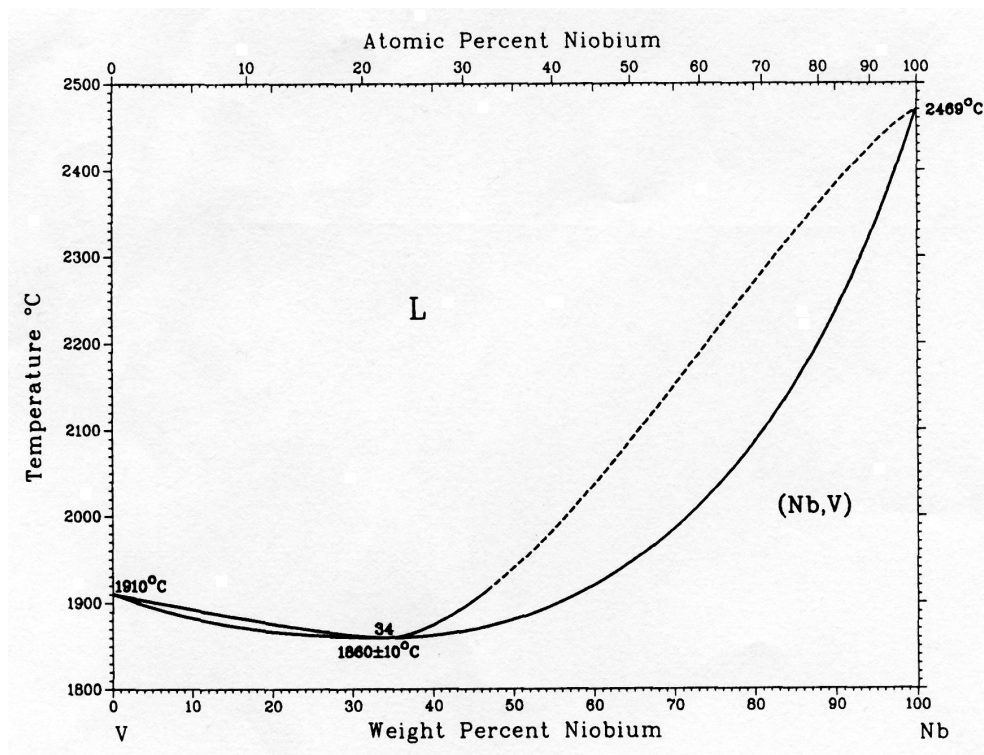


Abb. 16: Phasendiagramm des Systems V-Nb bei Normaldruck nach [74]

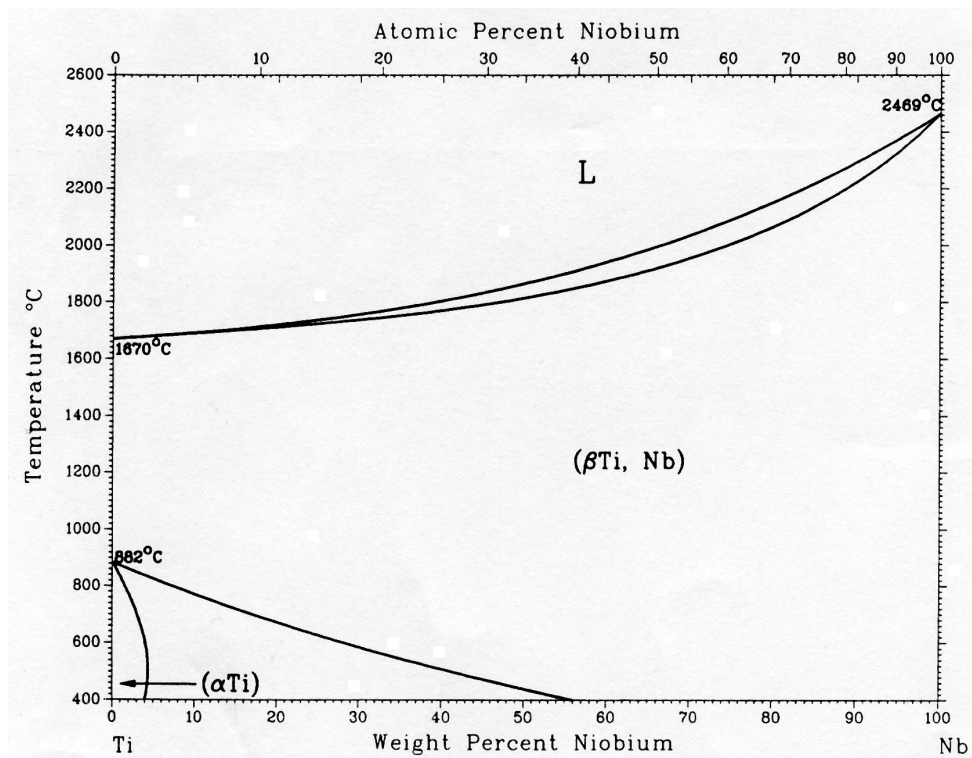


Abb. 17: Phasendiagramm des Systems Ti-Nb bei Normaldruck nach [74]

Das Phasendiagramm der Legierung Ti-Nb zeigt die Ausbildung einer β -Ti, Nb und einer α -Ti-Mischkristallphase.

3 Literaturübersicht

In den folgenden Tab. 10 bis Tab. 13 sind chronologisch Artikel aufgeführt, die die elektrochemischen Eigenschaften der Metalle Vanadium, Niob und Titan bzw. von Legierungen aus den Elementen zum Hauptinhalt hatten.

Tab. 10: Auswahl von Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften von Titan

Untersuchungslösung	Untersuchungsmethoden	Jahr	Lit.
H ₃ BO ₃ + NH ₄ OH-Lösung	Chronopotential- und Chronoamperometrie	1957	[75]
0,1 N, 6 N H ₂ SO ₄ und 1 M, 6 M NaOH	Potentiometrie, Chronopotentiometrie, Voltammetrie	1969	[76]
NaOH und HClO ₄	Voltammetrie, Kapazitätsmessungen, Masserverlust	1975	[77]
HF + HNO ₃	Kapazitäts- und Photostrommessungen	1982	[78]
H ₂ SO ₄ , NaHSO ₄ + Na ₂ SO ₄ und Na ₂ SO ₄ + CH ₃ COOH + CH ₃ COONa	Voltammetrie, Kapazitätsmessungen	1986	[79]
0,5 M H ₂ SO ₄ und 1 M HNO ₃	Voltammetrie, Kapazitäts- und Photostrommessungen	1989	[80]
0,5 M H ₂ SO ₄ , 1 M NaBr	Voltammetrie	1994	[81]
0,5 M H ₂ SO ₄	Voltammetrie, Kapazitäts- und Photostrommessungen	1997	[82]
H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , NaOH	Voltammetrie, XPS, Kapazitätsmessungen	2002	[83]
HCl und H ₂ SO ₄	Voltammetrie, EIS, Masseverlust, Kapazitätsmessungen	2004	[84]
20 %ige und 60 %ige HNO ₃	Voltammetrie, EIS	2005	[85]
C ₆ H ₈ O ₇ + Na ₂ HPO ₄	Voltammetrie, EIS, Kapazitätsmessungen	2006	[86]
1,4 M H ₃ PO ₄	REM, AFM	2007	[87]
0,9 %ige NaCl	Voltammetrie, EIS	2007	[88]

Tab. 11: Auswahl von Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften von Niob

Untersuchungslösung	Untersuchungsmethoden	Jahr	Lit.
Na_2SO_4 und H_2SO_4	Kapazitäts- und Widerstandsmessungen	1955	[89]
H_3BO_3 + NH_4OH -Lösung	Chronopotentio- und Chronoamperometrie	1957	[75]
0,1 N H_2SO_4 in 35 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Voltammetrie, Feldstärkemessungen	1960	[90]
HNO_3 , H_3PO_4 , HCl	Voltammetrie	1964	[91]
0,1 M Na_2SO_4	Radiotrasmessungen	1965	[92]
$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$	RBS	1978	[93]
wässrige Lösungen, u.a. 0,5 M H_2SO_4	Voltammetrie, Kapazitätsmessungen	1987	[94]
0,5 M H_2SO_4	Photostrommessungen	1987	[95]
1 M Na_2CO_3	Voltammetrie, Kapazitätsmessungen	1988	[96]
0,5 M H_2SO_4 und 1 M HNO_3	Voltammetrie, Kapazitäts- und Photostrommessungen	1989	[80]
0,5 M H_3PO_4	Voltammetrie, EIS, Kapazitätsmessungen	1997	[97]
5 M NaOH und HF + NH_4F und Na_2SO_4	Voltammetrie , EIS	2003	[98]
0,5 M H_2SO_4	EIS, Kapazitätsmessungen	2005	[99]
1 M H_3PO_4 + HF	Chronopotentiometrie, REM	2006	[100]
H_2SO_4 , KOH	Voltammetrie	2006	[101]
CaCl_2 - und NaCl -Schmelzen	Voltammetrie, EIS, Chronoamperometrie	2006	[102]
H_2SO_4 , HCl	Voltammetrie, REM	2007	[103]

Tab. 12: Auswahl von Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften von Vanadium

Untersuchungslösung	Untersuchungsmethoden	Jahr	Lit.
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung	Chronopotentio- und Chronoamperometrie	1957	[75]
0,1 N $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 0,1 M bis 1 M NaOH	Voltammetrie	1964	[91]
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Interferenzfarbe der Oxidschicht	1965	[104]
2 M CH_3COOH in H_2O und 0,02 M CH_3COOH in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	XRD, EPR, Chronopotentio- und Chronoamperometrie	1968	[105]
1 M HClO_4 und 0,01 M bis 1 M HCl	Voltammetrie	1970	[106]
saure und basische wässrige Lösungen	Voltammetrie, Chronoamperometrie	1970	[107]
3 %ige NaCl	Korrosionswiderstand, Potentiometrie	1971	[108]
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Kapazitätsmessungen	1971	[109]
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Voltammetrie, Kapazitätsmessungen	1971	[110]
$\text{CH}_3\text{COOH} + 0,02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M H}_2\text{O}$	Chronopotentio- und Chronoamperometrie, Radiotrasmessungen	1973	[111]
$\text{CH}_3\text{COOH} + 0,2 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M H}_2\text{O}$	RBS	1976	[112]
$\text{CH}_3\text{COOH} + 0,02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M H}_2\text{O}$	Chronopotentio- und Chronoamperometrie	1977	[113]
wässrige Salze der HClO_4	Voltammetrie, Kapazitätsmessungen	1991	[114]
0,5 M H_2SO_4	ESR	1995	[115]
HCl + KCl, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{KCl} + \text{NaOH}$	Voltammetrie	1995	[116, 117]
0,5 M H_2SO_4	Voltammetrie, EIS	1997	[118]
Pufferlösungen mit pH = 1-13	Potentiometrie, EIS	1997	[119]
0,5 M NaCl	Voltammetrie, EIS, Chronoamperometrie	2000	[120]
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Voltammetrie, XPS, Ramanspektroskopie	2002	[121]

Fortsetzung Tab. 12

Untersuchungslösung	Untersuchungs- methoden	Jahr	Lit.
EDTA ²	Voltammetrie	2003	[122]
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 0,2 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Chronopotentio- und Chronoamperometrie, Leitfähigkeitsmessungen, XRD	2004	[123]
H_3PO_4 , MH_2PO_4 M = Li, K, Na, NH_4	Voltammetrie, EDX, XRD	2006	[124]

Tab. 13: Auswahl von Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften von Legierungen aus Vanadium, Titan und Niob

Material	Untersuchungslösung	Untersuchungs- methoden	Jahr	Lit.
V-Ti	3 %ige NaCl	Korrosionswiderstand, Potentiometrie	1971	[108]
V-Nb Nb-Ti	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (Diammonium-tartrat) $(\text{NH}_4)_2\text{O}_5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Lösung: Chromatographie, AAS, Elektrode: Mikrosonde	1971	[125]
Ti-V Ti-Nb	40 %ige H_2SO_4	Voltammetrie	1974	[126]
Ti-V	0,5 M H_2SO_4	Voltammetrie	1993	[127]
Ti-Al-V	alkalische H_2O_2 -Lösungen	Voltammetrie	1997	[128]
Ti-Al-V	0,5 M H_2CrO_4 + HF	Voltammetrie, Chronoamperometrie, REM	1999	[129]
Ti-Al-V Ti-Al-Nb	Hanks Balanced Salt Solution (HBSS) ³	Voltammetrie, EIS	2003	[73]
Ti-Al-V Ti-Al-Nb	Hanks Balanced Salt Solution (HBSS)	Chronopotentio- und Voltammetrie, EIS	2006	[130]
Ti-Nb	1 M H_2SO_4	Voltammetrie, XPS, AES, AFM, REM	2006	[131]

² Ethylendiamintetraessigsäure³ Lösung aus NaHCO_3 , HCl, H_2O

4 Experimenteller Teil

4.1 Untersuchte Proben und deren Präparation

4.1.1 Untersuchte Materialien und Elektrodenaufbau

Als Materialien für alle Untersuchungen wurden die hochreinen Metalle (99,99 Ma.-%, Goodfellow, UK) Vanadium, Titan und Niob (der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente) sowie binäre und eine ternäre Legierungen der Elemente (JUMO, Fulda) eingesetzt. Die ternäre Legierung V-49Nb-4Ti entspricht der patentierten, kommerziellen Elektrode „Corrotrode“ [132] der Firma M. K. Juchheim GmbH & Co. (JUMO) aus Fulda. Die Tab. 14 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Metalle und Legierungen.

Tab. 14: Bezeichnung und Zusammensetzung der für die Untersuchungen eingesetzten Materialien und Legierungen

Bezeichnung	Zusammensetzung
V	reines Vanadium (99,99 Ma.-%)
Ti	reines Titan (99,99 Ma.-%)
Nb	reines Niob (99,99 Ma.-%)
V-xTi	x = 1...80 Ma.-%
V-xNb	x = 38...54,9 Ma.-%
V-49Nb-4Ti	Legierung mit 47 Ma.-% Vanadium, 49 Ma.-% Niob, 4 Ma.-% Titan; Die Legierung würde nach der inzwischen zurückgezogenen DIN 1700 [133] als NbV47Ti4 bezeichnet werden.

Die Materialien in zylindrischer Form mit einem Durchmesser von $d = 10\text{ mm}$ bis 11 mm ($A = 0,79\text{ cm}^2$ bis $A = 0,95\text{ cm}^2$) wurden in zwei Varianten für die weiteren Studien eingesetzt:

- als Scheiben mit einer Höhe von $h = 1\text{ mm}$
- als Zylinder mit einer Höhe von $h = 10\text{ mm}$. Dabei wurde der Zylinder bis auf die Stirnfläche in Polypropylen (PP) eingebettet und mit Kupferdraht elektrisch kontaktiert.

Die Corrotrode wurde in ihrer kommerziell erhältlichen Bauform (Abb. 18) mit einem einfach zu montierenden Sensormodul (V-49Nb-4Ti-Legierung) für die Untersuchungen eingesetzt.



Abb. 18: Corrotrode mit tauschbarem Sensormodul

Der Schaft der Corrotrode besteht aus Polyetheretherketon (PEEK), die Isolation des Sensorelements aus Halar[®] (Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymer, E-CTFE) und zur Abdichtung der elektrischen Ableitung zwischen Schaft und Sensormodul dient eine Dichtscheibe aus Viton[®] (Fluorkautschuk). Zusätzlich ist die Corrotrode mit einer Platin-Ring-Elektrode versehen. Diese kann im realen Einsatz als Referenzelektrode verwendet, da das sich am Platin einstellende Potential unter den geplanten Einsatzbedingungen in schwefelsauren Ätzbädern bei konstantem pH-Wert konstant ist. Diese Einsatzmöglichkeit von Platin als Referenzelektrode legten die Ergebnisse der Arbeiten von Gerischer [134] nahe. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde aber zum Erhalt der Vergleichbarkeit der Messergebnisse immer eine separate Bezugselektrode eingesetzt.

4.1.2 Elektrochemische Probenpräparation

Vor jedem Experiment wurden die Metalloberflächen mit SiC Nassschleifpapier bis zur einer Körnung von 4.000 gründlich von oberflächlichen Verschmutzungen und alten Oxidschichten befreit und anschließend in einem Ultraschallbad mit destilliertem Wasser und Ethanol für jeweils $t = 600$ s sorgfältig gereinigt. Im Anschluss erfolgte eine Trocknung im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur. Nach dieser Vorbereitung wurden die Materialproben in 50 Ma.-%iger Schwefelsäure ($c = 7,11$ mol/L, $\beta = 697,6$ g/L) bei $T = 298$ K für $t = 900$ s bei einem Potential von $E = 1,75$ V gegen eine gesättigte Silber/Silberchlorid Bezugselektrode ($E^0 = 197$ mV vs. SHE bei $T = 298$ K) anodisch passiviert. Die verwendete Schwefelsäure wurde während der Präparation kontinuierlich mit einer Drehzahl von $n = 400$ min⁻¹ gerührt. Als Präparationsgefäß diente eine temperierbare Korrosionsmesszelle KZ 2 (Sensortechnik Meinsberg GmbH, Ziegra-Knobelsdorf) mit einem Platinblech als Gegenelektrode ($A = 1$ cm²).

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Voltammetrie und Potentiometrie

Alle elektrochemischen Messungen und Präparationen wurden in einem Dreielektrodensystem (Korrosionsmesszelle KZ 2, Sensortechnik Meinsberg GmbH, Ziegra-Knobelsdorf) mit einem Platin-Blech ($A = 1 \text{ cm}^2$) als Gegenelektrode und einer gesättigten Silberchloridelektrode ($E^0 = 0,197 \text{ mV vs. SHE}$) als Bezugselektrode bei $T = 298 \text{ K}$ durchgeführt. Als Potentiostat wurde das Messgerät VoltaLab 80 PGZ 100 (Radiometer Analytical, Lyon, Frankreich) mit der Software VoltaMaster 4 zur Steuerung und Auswertung der Ergebnisse eingesetzt. Speziell zur Auswertung der Impedanzmessungen wurde die Software Zview 2.6 (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC, USA) verwendet. Die Korrosionseigenschaften wurden mit der linearen Voltammetrie unter Beachtung der DIN 50918 [135] und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt. Zur Charakterisierung des Oxidschichtwachstums wurden potentiostatische Strom-Zeit-Kurven (Stromtransienten) aufgenommen und mit bekannten Wachstumsgesetzen verglichen.

Die analytischen Untersuchungen der Elektrodeneigenschaften der verschiedenen Materialproben wurden hauptsächlich mit unterschiedlichen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid (H_2O_2) durchgeführt. Als Grundlösung wurde eine 5 Ma.-%ige Lösung aus Natriumsulfat (Na_2SO_4) mit einem pH-Wert von $\text{pH} = 2$ eingesetzt. Dieser Lösung wurden entsprechende Mengen an H_2O_2 zugegeben. Für die potentiometrischen Messungen wurde als Mess- und Anzeigerät das pH-Meter 764 (Knick Elektronische Messgeräte GmbH & Co. KG, Berlin) verwendet und als Bezugselektrode fand eine gesättigte Silber/Silberchlorid Elektrode (SSE) Anwendung. Die Messungen fanden sowohl bei $T = 298 \text{ K}$ als auch bei den für den praktischen Einsatz in der Galvanotechnik relevanten Temperatur von $T = 312 \text{ K}$ statt. Das ermittelte Potential gegen die SSE lag im Bereich von $E = 100 \text{ mV}$ bis $E = 500 \text{ mV}$. Als Referenzverfahren wurde die iodometrische Titration mit Natriumthiosulfat ($n/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) eingesetzt (ausführliche Beschreibung in Anlage 2).

4.2.2 Untersuchungen zur Struktur und zur Zusammensetzung der erzeugten Oxidschichten

4.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Proben wurden bezüglich ihrer Morphologie und Elementzusammensetzung mit dem REM/EDX System Quanta 200 (FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA) untersucht. Eine Wolframkathode mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von $U = 30 \text{ kV}$ diente als Elektronenquelle. Die Detektion erfolgt entweder im high oder low vacuum mode mit den Detektoren Everhardt Thornley (SED) oder Large Field Gaseous (SED).

4.2.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur genaueren Darstellung der Morphologie der Probenoberfläche wurde das PicoSPM Messsystem mit dem AFM-S Scanner von Molecular Imaging (Tempe, Arizona, USA) mit einem optischen Detektionssystem in Kombination mit Silizium Cantilevern (contact silicon canilevers CSC17 mit Al Rückseitenbeschichtung und einer Federkonstante von $D = 0,15 \text{ N/m}$ (Ultrasharp, Moskau, Russland)) im Kontaktmode verwendet. Als Kontrolleinheit diente die Steuerung SPM 1000 in Kombination mit der Steuer- und Auswertesoftware SPM 32, Version 2002.7C (RHK Technology, Troy, MI, USA). Die Bilder wurden mit einer Auslösung von 512×512 Datenpunkten und einer Linienzeit von $t = 1 \text{ s}$ bzw. $t = 0,5 \text{ s}$ aufgezeichnet. Eine Linienzeit von $t = 1 \text{ s}$ entspricht bei einer Kantenlänge von $x = 4 \text{ }\mu\text{m}$ einer Scangeschwindigkeit von $v = 4 \text{ }\mu\text{m/s}$. Eine Linienzeit von $t = 0,5 \text{ s}$ entspricht bei einer Kantenlänge von $x = 1 \text{ }\mu\text{m}$ einer Scangeschwindigkeit von $v = 2 \text{ }\mu\text{m/s}$.

4.2.2.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die Untersuchungen der Kristallstruktur der Oxidschichten wurde die Messeinheit Bruker AXS D 8 (Bruker Advance, Karlsruhe) mit einer Cu K_α Röntgenquelle verwendet. Die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen wurden in Schritten von $0,02^\circ$ (20 s/Schritt) und den Parametern der Röntgenquelle von $U = 40 \text{ kV}$ und $I = 30 \text{ mA}$ in Bragg-Brentano-Geometrie in einem Bereich von $2\text{-Theta} = 20^\circ$ bis 80° sowie im Modus streifender Einfall für Einfallswinkel von $0,5^\circ$ bis 30° und einem Detektorscan zwischen 10° und 80° durchgeführt. Die Proben wurden während der Messungen mit einer Drehzahl von $n = 30 \text{ min}^{-1}$ rotiert. Der Vergleich mit den Linien aus Literaturwerten erfolgte mit dem Powder Diffraction Data File (PDF Version 7.0.108, ICDD, Newtown Square, Pennsylvania, USA).

4.2.2.4 Auger Elektronen Spektroskopie (AES)

Bei der Auger Elektronen Spektroskopie wird durch Photonenbeschuss ein Loch z. B. in der K-Schale erzeugt, dieses wird durch ein Elektron einer höher liegenden Schale (z. B. aus L_I) aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann auf ein weiteres Elektron übertragen werden, das dadurch mit einer definierten kinetischen Energie emittiert wird. Diese kinetische Energie der Auger Elektronen wird deshalb über die Angabe der drei beteiligten Orbitale, wie in (Gl. 66) beispielhaft gezeigt, charakterisiert [136] und ist signifikant für die einzelnen Elemente (außer H, He) des Periodensystems.

$$E(KL_I L_{II/III}) = E(K) - E(L_I) - E(L_{II/III}) \quad (\text{Gl. 66})$$

$E(K)$ Bindungsenergie des unteren Lochzustandes
 $E(L_I)$ Bindungsenergie des Elektrons, das diesen Lochzustand auffüllt
 $E(L_{II/III})$ effektive Bindungsenergie des emittierten Augerelektrons

Die in dieser Arbeit dargestellten AES Tiefenprofile wurden mit dem Messsystem MicroLab 310-F (VG Scientific, West Sussex, UK) und einer Mg K_α Röntgenquelle ($E_{\text{prim}} = 1.253,6 \text{ eV}$) des Instituts für Ionenstrahlphysik in Rossendorf ermittelt. Detektiert wurden alle in den Proben enthaltenen Elemente. Die Sputterrate durch den Beschuss mit Argon für insgesamt $t = 500 \text{ s}$ betrug $dx/dt = 0,033 \text{ nm/s}$.

4.2.2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)

Die XPS Untersuchungen wurden durchgeführt mit dem System ESCALAP 200X (VG Scientific, West Sussex, UK) des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der H.-Heine-Universität Düsseldorf mit einer Al k_α Röntgenquelle ($E_{\text{prim}} = 1.486,6 \text{ eV}$) und beruhen auf dem äußeren Photoeffekt, d.h. der Ablösung von Elektroden durch Beschuss mit Photonen ($E_{\text{prim}} \geq 100 \text{ eV}$). Mit dieser Methode lassen sich die Bindungsenergien der emittierten Elektronen aller Elemente des Periodensystems außer Wasserstoff und damit ihr chemischer Zustand über den Energiebeitrag der nächsten Nachbarn charakterisieren. Die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen ergibt sich nach (Gl. 67) [137].

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{prim}} - E_{\text{b}} - \Phi \quad (\text{Gl. 67})$$

E_{kin} kinetische Energie der emittierten Elektronen
 E_{prim} Energie ($h \cdot \nu$) der Primäranregung (Photonenquelle)
 E_{b} Bindungsenergie der emittierten Elektronen
 Φ Austrittsarbeit

Die Nomenklatur der Photoemissionspeaks im ermittelten Spektrum folgt der Hauptquantenzahl n des Orbitals, aus dem die Elektronen stammen. Die Orbitale mit Bahndrehimpuls $l > 0$ ($l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$ werden mit s, p, d, \dots bezeichnet) spalten sich durch Spin-Bahn-Kopplungen in $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$ (Intensitätsverhältnis 2 : 1), $d_{5/2}$ und $d_{3/2}$ (Intensitätsverhältnis 3 : 2) sowie $f_{7/2}$ und $f_{5/2}$ (Intensitätsverhältnis 4 : 3) auf.

Von den einzelnen Proben wurden sowohl Übersichtsspektren über den gesamten Messbereich der Bindungsenergie der Elektronen in den jeweiligen Orbitalen von $E_{\text{b}} = 0$ eV bis $E_{\text{b}} = 1.200$ eV als auch Tiefenprofile speziell im Energiebereich von Vanadium und Sauerstoff $E_{\text{b}} = 500$ eV bis $E_{\text{b}} = 550$ eV ermittelt.

4.2.2.6 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

In der Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) werden Bruchstücke der Probenoberfläche durch den Beschuss mit Ionen erzeugt und nachfolgend die desorbierten Ionen massenspektrometrisch nachgewiesen.

Die SIMS Untersuchungen wurden mit einem stark modifizierten System [138] Cameca IMS 3f (Cameca, Courbevoie, Frankreich) am Institut für Analytische Chemie der TU-Wien durchgeführt. Als Primärionen dienten dabei Cs^+ zur Detektion der elektronegativen Elemente und O_2^+ zur Charakterisierung der elektropositiven Elemente. Die verwendeten Messbedingungen sind in Tab. 15 aufgezeigt.

Tab. 15 SIMS-Messparameter mit dem System Cameca IMS 3f

Primärionen	$\text{Cs}^+, \text{O}_2^+$
Intensität, I_{prim}	100 nA (Cs^+), 1 μA (O_2^+)
Energie, E_{prim}	14,5 keV (Cs^+), 4,5 keV (O_2^+)
Sputterfläche (Raster),	300 μm x 300 μm
Durchmesser der Bildfläche	150 μm

Zur Messung von Tiefenprofilen wird der defokussierte Ionenstrahl (Primärstrahl) über die Probe gerastert und während des Abtrags von Material (Sputtern) wird der Gesamtionenstrom der eingestellten Massen mit dem Electronmultiplier gemessen. Dabei wird die Probe Schicht für Schicht mit einer Tiefenauflösung von einigen nm abgetragen.

Die räumliche Verteilung (2-D) der einzelnen Elemente ergibt sich durch den Einsatz der Cameca IMS 3f im stigmatischen Modus als Ionenmikroskop. Die emittierten Sekundärionen werden durch einen Doppel-Channelplate-Detektor mit dahinterliegendem Phosphorbildschirm räumlich abgebildet und mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Dabei entspricht jeder Punkt auf dem Doppel-Channelplate einem Punkt auf der Probe. Von jeder interessierenden Masse werden zur Tiefenanalyse 64 2-D Bilder über die Tiefe aufgenommen und mittels Software [139] 3-D Profile erstellt. Bei den untersuchten Materialien ergab sich dadurch eine Tiefenauflösung von ca. 10 nm, eine laterale Auflösung von ca. 1 μm bei einer insgesamt analysierten Probenfläche von $d = 150 \mu\text{m}$.

4.2.3 Ermittlung der elektronischen Eigenschaften

4.2.3.1 Photostrommessungen

Die Photostrommessungen zur Ermittlung der Halbleitereigenschaften (Größe der Bandlücke, Flachbandpotential) der Systeme Metall/Metalloxid/Elektrolyt wurden in einer Drei-Elektroden-Photoelektrochemischen Zelle mit einem Quarz-Fenster (UV-durchlässig) im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU-Dresden durchgeführt. Ein Platin-Blech ($A = 1 \text{ cm}^2$) diene als Gegenelektrode und eine gesättigte Kalomelelektrode ($E^0 = 241 \text{ mV}$ vs. SHE bei $T = 298 \text{ K}$) als Bezugselektrode. Die Proben (Scheiben) wurden in einem Teflon®-Halter (Polyterafluorethylen, PTFE) montiert und zeigten eine freie Oberfläche für die Untersuchungen von $A = 0,54 \text{ cm}^2$. Der Potentiostat Typ IEEE-488 diene (HEKA Elektronik Dr. Schultze, Lambrecht) als Spannungsquelle. Als Lichtquelle wurde eine Xenon Lampe (Müller Elektronik, Salzkotten mit einer Leistung von $P = 1.000 \text{ W}$ (5 W/cm^2) eingesetzt. Das emittierte weiße Licht konnte durch einen Monochromator (Carl Zeiss Jena) auf Wellenlängen im Bereich $\lambda = 1.000 \text{ nm}$ bis 200 nm eingestellt werden. Der auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellte Lichtstrahl musste im Weiteren einen Lichtchopper, welcher mit einer Frequenz von $f = 400 \text{ Hz}$ arbeitete, passieren, bevor er durch das Quarzglas-Fenster der Messzelle mit einem Winkel von $\alpha = 45^\circ$ auf die Materialprobe traf. Die generierten Photoströme wurden mit einem Zweiphasen lock-in Verstärker (EG&G, Gaithersburg, USA) detektiert und für die weiteren Auswertungen normalisiert auf $P = 1 \text{ W}$ Lampenleistung und $A = 1 \text{ cm}^2$ Elektrodenfläche. Die verwendete Elektrolytlösung war $n = 0,3 \text{ mol/L}$ K_2SO_4 -Lösung bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$. Der Photostrom wurde zum einen für ein konstantes Potential $U = 1 \text{ V}$ vs. SCE zur Ermittlung der Ausdehnung der Bandlücke E_g über den gesamten Wellenlängenbereich gemessen und zum anderen zur Ermittlung des Flachbandpotentials U_{FB} für eine konstante Wellenlänge (Maximum des Photostroms aus den vorgenannten Messungen, $\lambda = 300 \text{ nm}$, $h\nu = 4,13 \text{ eV}$) zwischen $U = +1.000 \text{ mV}$ und $U = -250 \text{ mV}$ vs. SCE aufgenommen.

4.2.3.2 Kapazitätsmessungen und ihre Darstellung (Mott-Schottky-Plots)

Zur Ermittlung der Halbleitereigenschaft n- oder p-Halbleiter, Flachbandpotential U_{fb} bzw. Berechnung der Breite der Raumladungszone W und der Dotierungsdichte der Donatoren N aus den erhaltenen Messwerten wurden Kapazitätsmessungen durchgeführt. Zur Messung der Kapazitäten über eine Impedanzmessung wurde eine spezielle Drei-Elektroden-Messzelle aus Teflon® und Glas eingesetzt, welche den Einfluss störender Kapazitäten minimierte (Abb. 19). Als Elektrolyt diente eine wasserfreie Acetonitril-Lösung (Methylnitril, CH_3CN) mit $n = 0,1 \text{ mol/L LiClO}_4$ als Leitsalz. Die Lösung wurde bei $T = 298 \text{ K}$ vor und während der Messungen kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Die Proben wurden über ein Platin-Blech kontaktiert, ein Platin-Blech diente ebenso als Gegenelektrode und eine Bezugselektrode bestehend aus einem Silber/Silberchlorid Ableitsystem, welches wie die Proben in eine Lösung aus wasserfreiem Acetonitril mit $c = 0,1 \text{ mol/L LiClO}_4$ eintauchte ($E^0 = 259,5 \text{ mV vs. SHE}$ bei $T = 298 \text{ K}$). Die Messungen wurden in dunkler Umgebung in einem Faraday-Käfig mit den in Tab. 16 dargestellten Parametern der Impedanzmessungen durchgeführt.

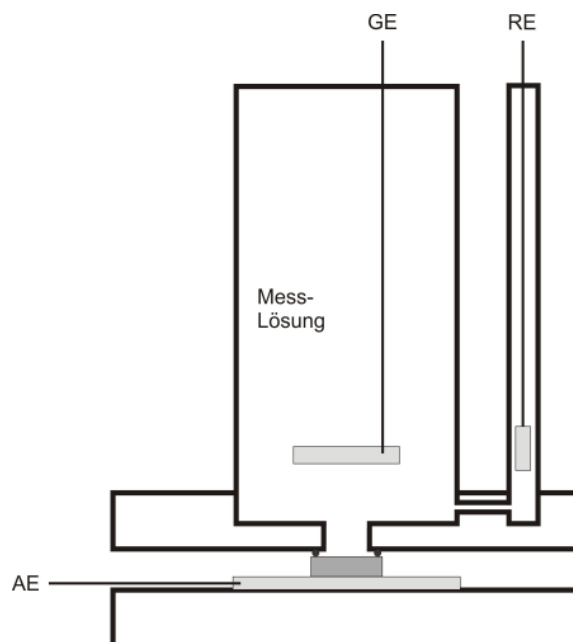


Abb. 19: Skizze zum Aufbau der Messzelle zur Ermittlung der Mott-Schottky-Plots mit Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE). Als Messlösung wurde Acetonitril mit $n = 0,1 \text{ mol/L LiClO}_4$ verwendet.

Tab. 16: Parameter der Impedanzmessungen zur Ermittlung der Kapazität

Potential (DC), U_{DC}	-300 mV ... +800 mV
Potentialschritte	50 mV
Amplitude (AC), U_{AC}	5 mV
Frequenz, f	158 Hz

Die gemessenen Werte der Impedanz wurden mit (Gl. 68) in Kapazitäten umgerechnet, die zur Erstellung der Mott-Schottky-Plots dienten.

$$Z'' = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot f \cdot C \quad (\text{Gl. 68})$$

Z'' Imaginärteil der Impedanz
 f Frequenz
 C Kapazität

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Elektrochemisches Verhalten der Metalle und Legierungen

5.1.1 Lineare und zyklische Voltammetrie

Zur elektrochemischen Charakterisierung der untersuchten Metalle und Legierungen wurden umfangreiche voltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Das für die elektrochemischen Eigenschaften funktionsbestimmende Element Vanadium zeigt in der meist verwendeten 50 %igen Schwefelsäure ein typisches Verhalten für passivierbare Metalle (Abb. 20). Mit beginnendem Potentialvorschub steigt die Stromdichte bis zu einem Maximum stark an, um anschließend ebenso schnell wieder auf ein Minimum zu fallen. Diese Bereiche für aktives und passives Verhalten sind in Abb. 20 gekennzeichnet. Das Stromdichtemaximum mit $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ liegt bei einem Potential von $E = 0,954 \text{ V}$, das Minimum im Passivbereich kann bei $E = 1,544 \text{ V}$ mit $j = 0,074 \text{ A/cm}^2$ ermittelt werden. Nach diesem Passivierungspotential steigt die Stromdichte im Transpassivbereich bis $E = 6 \text{ V}$ wieder auf den doppelten Wert mit $j = 0,1454 \text{ A/cm}^2$ an.

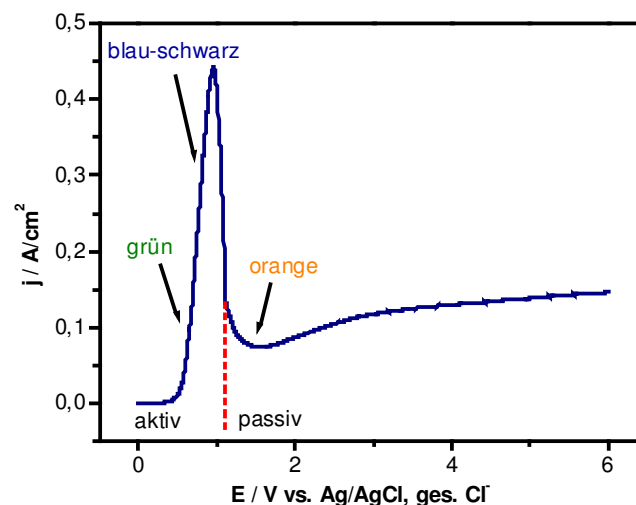


Abb. 20: Potentiodynamisches Voltammogramm an einer Elektrode aus Vanadium in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

Die Messwerte der Stromdichte für Vanadium zeigen in ihrem Verlauf zwar den für Passivitätserscheinungen typischen Verlauf, liegen aber im Gegensatz zu anderen Vertretern passivierbarer Metalle, wie z. B. Eisen, im oberen zweistelligen mA- und nicht im μA - oder nA-Bereich. Demzufolge kann im Falle des Vanadiums unter den vorgegebenen Bedingungen nicht von Passivität im eigentlichen Sinne, also einer Verhinderung der weiteren Auflösung des Metalls, gesprochen werden. Dessen ungeachtet zeigt der Kurvenverlauf, dass nach Erreichen des Maximums im Aktivitätsbereich auf der Oberfläche eine den

Stromfluss zwischen Elektrode und Elektrolyt blockierende Deckschicht ausgebildet werden muss. Die entsprechende Veränderung der Oberfläche kann sowohl mit dem bloßen Auge beobachtet als auch durch eine REM-Aufnahme (Abb. 21) gezeigt werden.

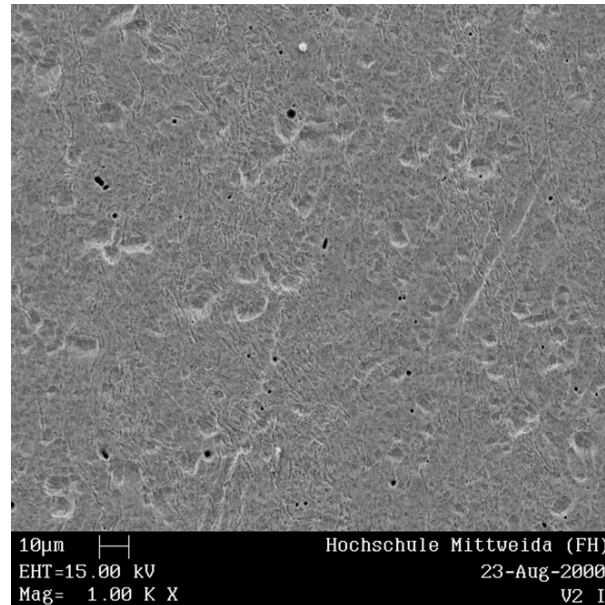


Abb. 21: REM-Aufnahme an Vanadium nach 15minütiger anodischer Oxidation bei $E = +1,75 \text{ V}$ in 50 %iger H_2SO_4

Die in Abb. 20 dargestellten Farben (Grün, Blau-Schwarz, Orange) wurden direkt während der Aufnahme des Voltammogramms an der Oberfläche der Vanadium-Probe beobachtet. Ausgehend von der Oberfläche färbte sich bei längerem Verharren bei konstantem Potential außerdem die gesamte Lösung dementsprechend. Es wurden demnach bei unterschiedlichen Potentialen mindestens drei verschiedene, in Schwefelsäure lösliche, Spezies gebildet. Im Vergleich mit dem Pourbaix-Diagramm für das System Vanadium-Wasser in Abb. 1 bei einem pH-Wert der 50 %igen $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ von -1,15 deutet dies mit steigendem Potential auf die Bildung der Ionen V^{3+} , VO^{2+} und VO_2^+ hin.

Khoo et al. [125] deuten die hellbraun-orange Färbung der Lösung mit der Bildung von V_2O_5 . Das mutmaßlich gebildete Vanadium(V)-oxid ist amphoter und löst sich in Säuren unter Bildung des gelben Dioxovanadium(V)-Ions $[\text{VO}_2]^+$. Nach Zugabe von H_2O_2 bilden sich je nach pH-Wert Peroxokomplexe [140]. So konnte nach längerer Einwirkung von Lösungen aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid auf metallisches Vanadium mehrfach eine rotbraune Verfärbung der Lösung, also die Bildung von $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ beobachtet werden. Bei weiterem Zusatz von H_2O_2 kann das Kation in die schwach gelbe Peroxovanadiumsäure $\text{H}_3[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]$ übergehen [141], was aber visuell nicht beobachtet werden konnte.

Die während einer Oxidation der Vanadium-Probe für $t = 900$ s bei $E = 1,75$ V in 50 %iger H_2SO_4 eingesetzte Lösung mit einem Volumen von $V = 0,25$ L wurde durch photometrische Bestimmung mittels N-Benzoyl-N-Phenylhydrotylamin ($C_{13}H_{11}NO_2$) auf das Vorhandensein von Vanadiumpentoxid untersucht. Als Resultat wurden 44 mg V_2O_5 nachgewiesen. Diese Masse steht in sehr guter Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem Faraday-Gesetz, die eine Bildung von 43 mg bei einhundertprozentigem Umsatz von Vanadium zu Vanadiumpentoxid unter den gegebenen Bedingungen ergeben. Das Verhalten der Vanadium-Elektrode unter potentiostatischen Bedingungen ist in Abb. 22 dargestellt. Die Stromstärke wurde für jeden Potentialwert nach 15minütiger Einstellzeit ermittelt. Unter diesen Bedingungen zeigt Vanadium ein dem dynamischen Fall ähnliches Verhalten mit einem Minimum der Stromstärke im Passivbereich von $j = 0,1245$ A/cm² bei $E = 1,75$ V. Das Maximum verschiebt sich zu $E = 1,1$ V mit $j = 0,1611$ A/cm².

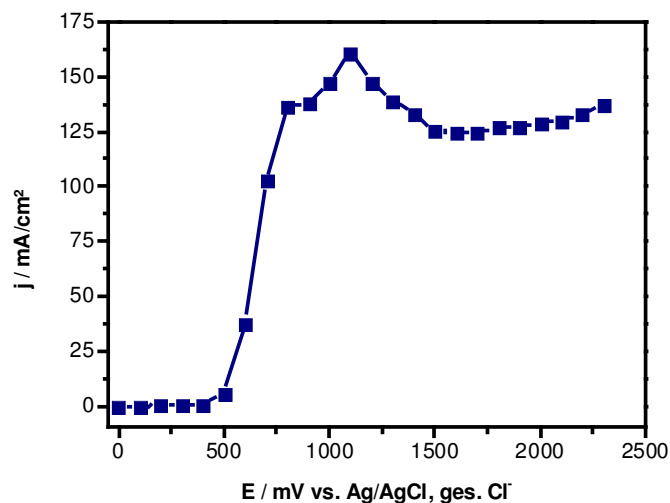


Abb. 22: Potentiostatisches Voltammogramm an einer Elektrode aus Vanadium in 50 %iger H_2SO_4

Ermittelt man die Strom-Spannungskurven an Vanadium für unterschiedliche Scangeschwindigkeiten dE/dt zeigt sich keine direkte Abhängigkeit, z. B. des Stromdichtemaximums von der Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 23). Eine maximale Stromdichte wird für $dE/dt = 200$ mV/s gefunden. Bei einer höheren Scangeschwindigkeit sinkt die Stromdichte der Metallauflösung wieder ab, es wird also weniger Vanadium umgesetzt.

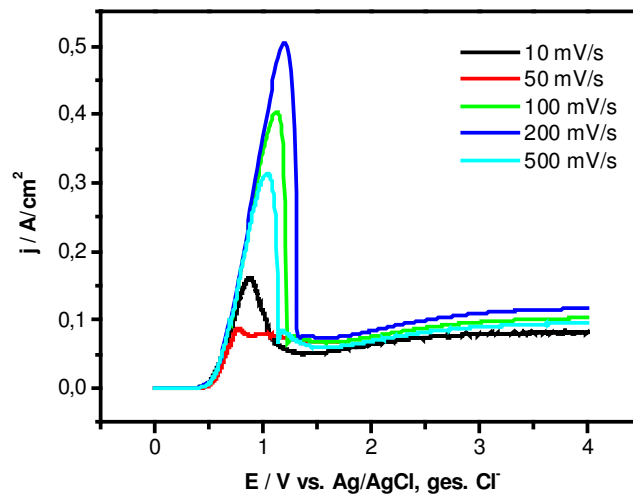


Abb. 23: Voltammogramm an einer Elektrode aus Vanadium in 50 %iger H_2SO_4 mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten

Eine Besonderheit des Verhaltens von Vanadium zeigt sich bei zyklischer Föhrung des Potentials von $E = 0 \text{ V}$ bis 6 V und zuröck (Abb. 24). Es kann gezeigt werden, dass die Stromstärke nach Umkehrung des Potentials auf dem Röckweg ein dem Hinweg gleichartige Charakteristik aufweist - ein weiterer Anhaltspunkt für eine permanente Auflösung und das Fehlen einer Deckschicht. Würde sich eine passive Deckschicht ausbilden, sollte diese eine Auflösung, auch bei Wiederkehr des Potentials der aktiven Umsetzung verhindern.

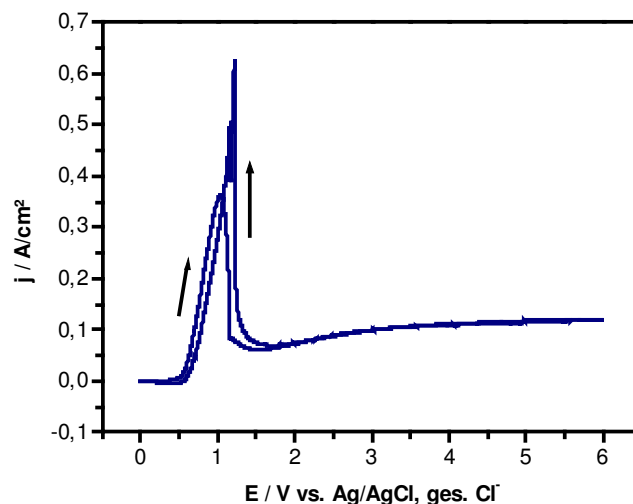


Abb. 24: Zyklisches Voltammogramm an einer Elektrode aus Vanadium in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

Die Messergebnisse für reines Titan in Abb. 25 zeigen ebenfalls ein Ansteigen der Stromdichte mit steigendem Potential. Das Maximum wird bei $E = 2,764 \text{ V}$

mit $j = 0,89 \text{ mA}$ erreicht. Danach fällt der Strom leicht ab und durchläuft ein Minimum bei $E = 5 \text{ V}$ mit $j = 0,7 \text{ mA}$.

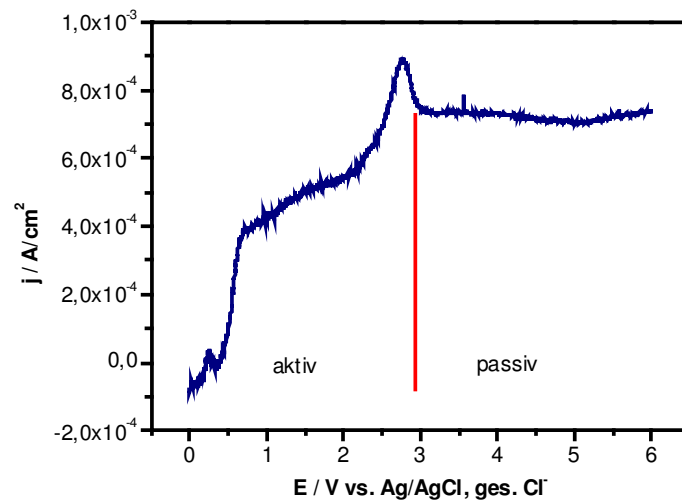


Abb. 25: Voltammogramm an einer Elektrode aus Titan in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

Nach dem Pourbaix-Diagramm für das System Titan-Wasser (Abb. 2) kann von der Bildung einer TiO_2 -Deckschicht ausgegangen werden.

Ein Überblick zum unterschiedlichen elektrochemischen Verhalten von Vanadium, Titan und Legierungen aus beiden Metallen ist in Abb. 26 gegeben.

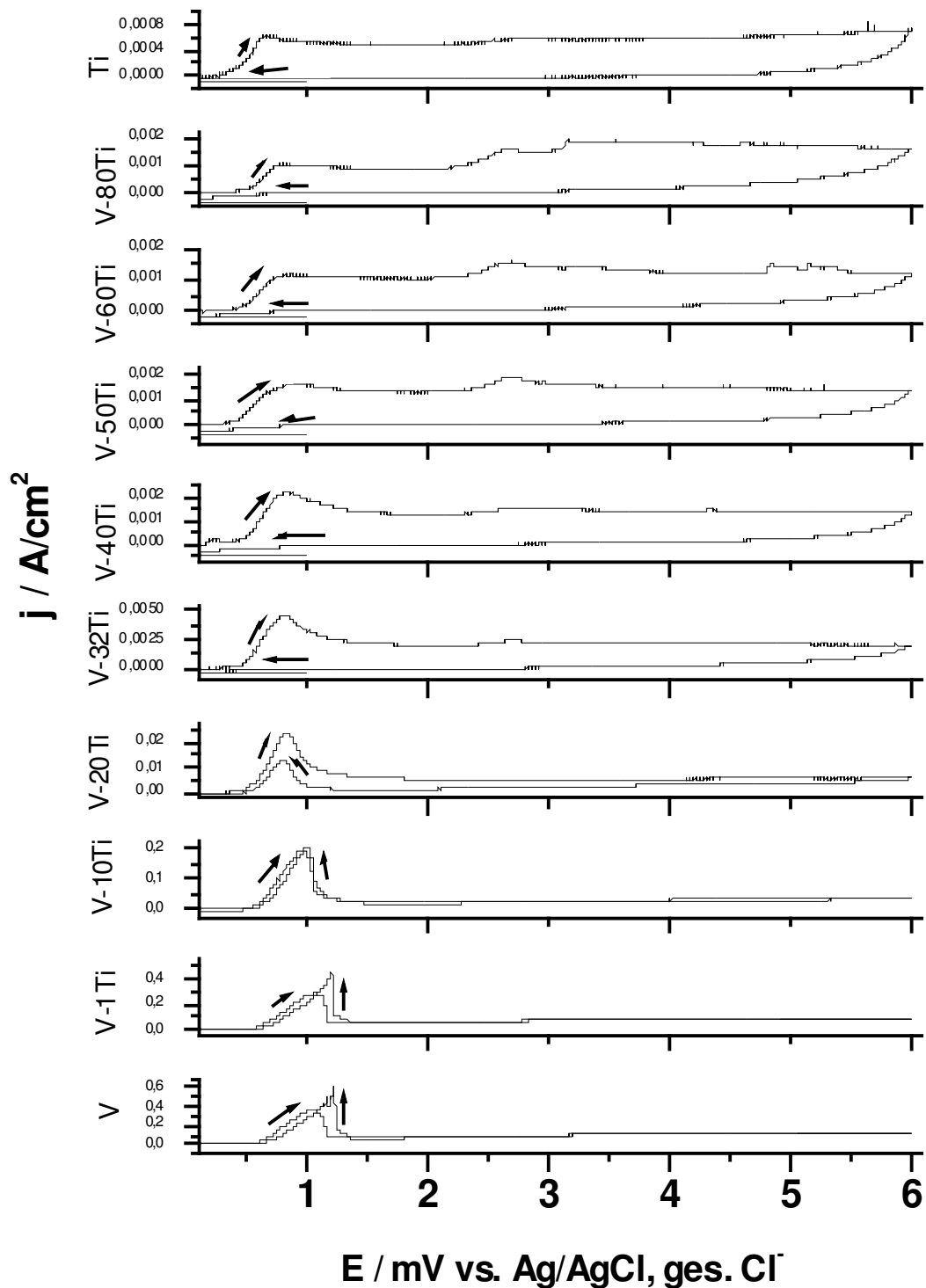


Abb. 26: Voltammogramme an Elektroden aus Vanadium, Titan und acht V-Ti-Legierungen in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

In der Übersicht in Abb. 26 ist deutlich der Übergang zwischen dem Verhalten der Legierungen wie Vanadium bzw. wie Titan zu erkennen. Mit steigendem Anteil an Titan in der Legierung nimmt die Stromdichte ab und die Charakteristik des Kurvenverlaufs nähert sich der von Titan an. Die Abnahme der Stromdichte für das Maximum (aktiver Punkt) und Minimum (passiver Punkt) sowie der bei einem einfachen Durchlauf der Spannung zwischen $E = 0 \text{ V}$ und 6 V umgesetzten Strommenge ist im Diagramm in Abb. 27 dargestellt. Es zeigt sich, dass ab 32 Ma.-% Titan in der V-Ti-Legierung alle Werte denen von reinem Titan gleichen und im Verhältnis einheitlich abnehmen.

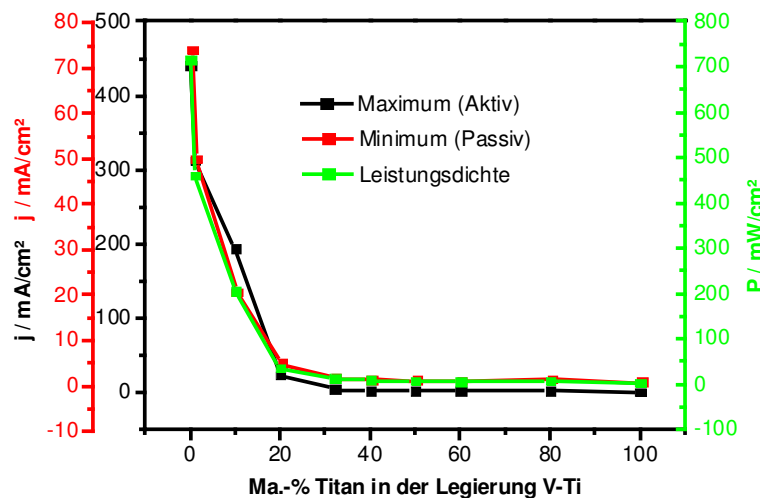


Abb. 27: Auswertung der Voltammogramme aus Abb. 26 hinsichtlich der Maxima und Minima der Stromstärke sowie der zwischen $E = 0 \text{ V}$ und 6 V umgesetzten Strommenge

Niob zeigt im linearen Voltammogramm (Abb. 28) zwischen $E = 0 \text{ V}$ und 6 V ebenfalls einen Aktiv-Passiv-Übergang mit zwei charakteristischen Maxima in der Stromstärke bei $E = 0,489 \text{ V}$ und $E = 2,786 \text{ V}$ mit $j = 0,78 \text{ mA}$ bzw. $j = 1,45 \text{ mA}$. Zwischen beiden Maxima fällt die Stromdichte auf $j = 0,5 \text{ mA}$. Im eigentlichen Passivbereich ist das Minimum der Stromstärke $j = 0,72 \text{ mA}$ bei $E = 4,279 \text{ V}$. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten (Pourbaix-Diagramm für das System Niob-Wasser, Abb. 3) sollte unter den gegebenen Bedingungen nur fünfwertiges Nb_2O_5 gebildet werden. Das erste Maximum der Stromstärke könnte mit der Bildung von zweiwertigem NbO oder vierwertigem NbO_2 korrelieren. Das Plateau zwischen $E = 0,489 \text{ V}$ und $E = 2,786 \text{ V}$ ist auf das Aufwachsen (Dickenwachstum) einer NbO_2 -Oxidschicht zurückzuführen. Dieser Wachstumsprozess führt zu der beobachteten allmählichen Abnahme der Stromstärke.

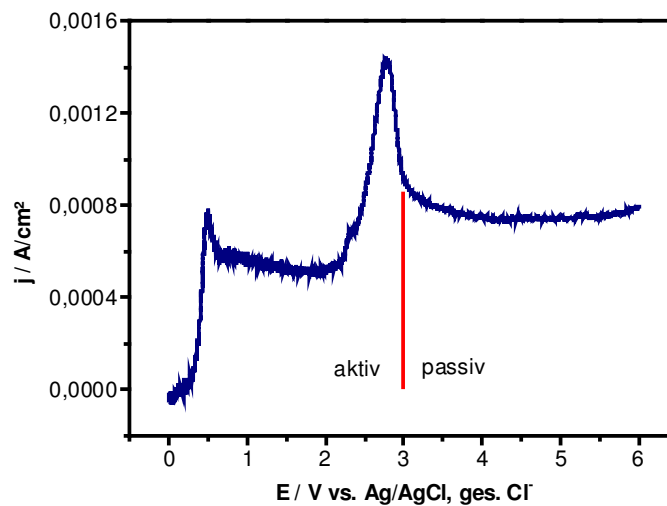


Abb. 28: Voltammogramm an einer Elektrode aus Niob in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

Zum Verhalten von Vanadium-Niob-Legierungen wurden vier Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse in Abb. 29 zeigen, dass bis 54,9 Ma.-% Niob die Stromdichten der Legierungen einen Einfluss durch Vanadium aufweisen. Dies äußert sich speziell im Auftreten eines Maximums der Stromdichte bei ca. $E = 1 \text{ V}$. Der Betrag dieses Peaks verringert sich augenscheinlich mit steigendem Anteil von Niob. Das Maximum bei reinem Niob bei $E = 0,489 \text{ V}$ geht aufgrund der im Verhältnis zum Vanadium geringen Stromdichte im Vanadiumpeak unter. Dagegen beeinflusst der Niobpeak bei $E = 2,786 \text{ V}$ auch den Stromdichteverlauf der Legierungen.

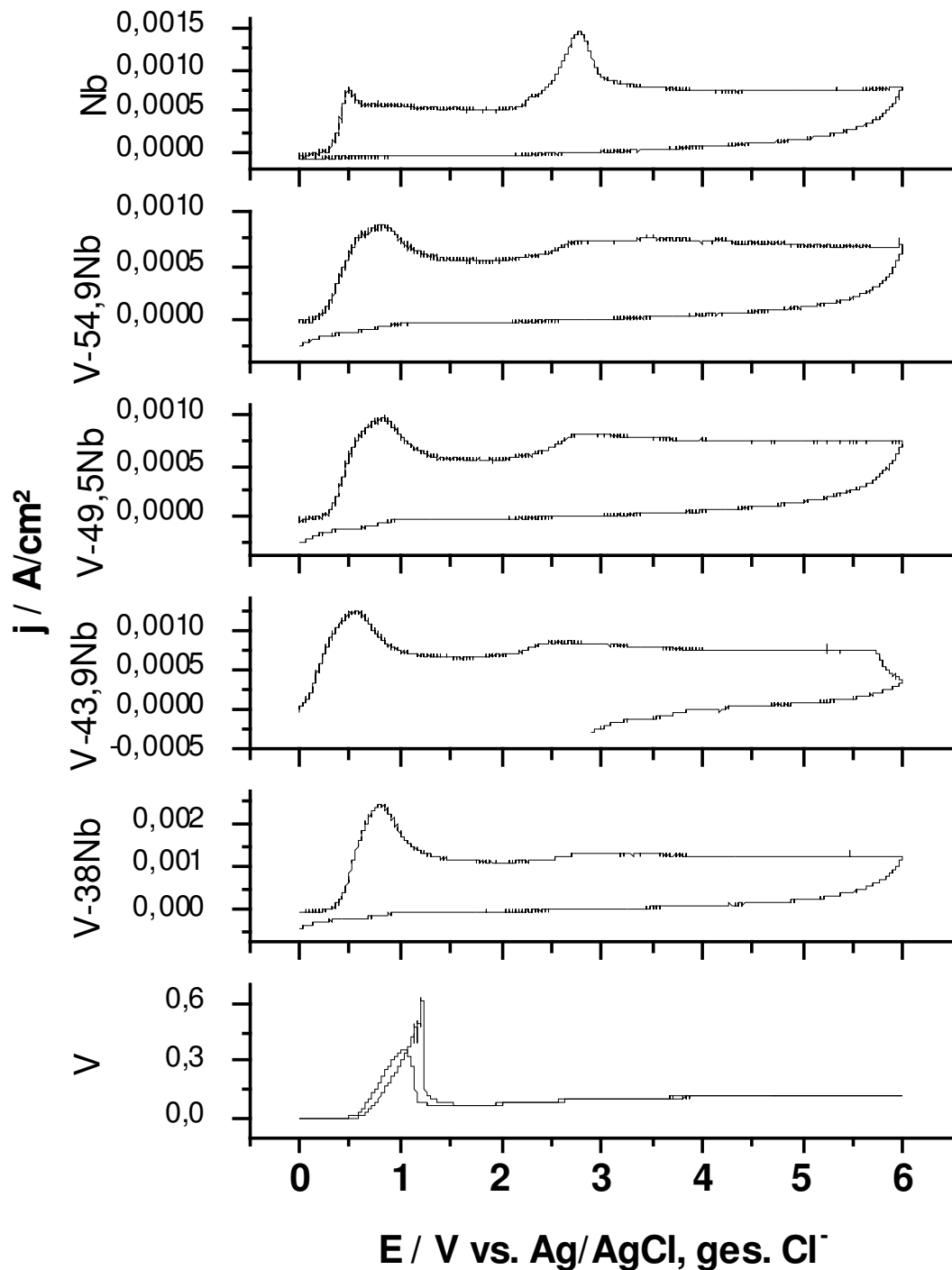


Abb. 29: Voltammogramme an Elektroden aus Vanadium, Niob und vier V-Nb-Legierungen in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

Die Auswertung der Messungen aus Abb. 29 in Abb. 30 verdeutlicht die starke Abnahme der gemessenen Stromdichte mit steigendem Anteil an Niob in der Legierung. Ab 43,9 Ma.-% Niob erreicht die Stromstärke einem dem reinen Niob vergleichbaren Wert. Parallel sinkt die umgesetzte Strommenge während eines Spannungsdurchlaufes von $E = 0 \text{ V}$ bis 6 V .

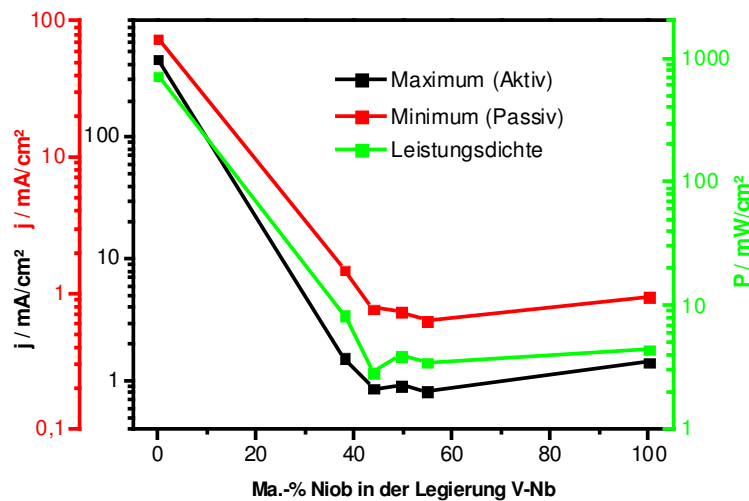


Abb. 30: Auswertung der Voltammogramme aus Abb. 29 hinsichtlich der Maxima und Minima der Stromstärke sowie der zwischen $E = 0 \text{ V}$ und 6 V umgesetzten Strommenge

Die ternäre Legierung V-49Nb-4Ti zeigt in ihrem elektrochemischen Verhalten (Abb. 31) zwei charakteristische Maxima der Stromdichte bei $E = 0,779 \text{ V}$ mit $j = 1,19 \text{ mA/cm}^2$ und bei $E = 2,613 \text{ V}$ mit $1,06 \text{ mA/cm}^2$. Zwischen beiden Maximalwerten fällt die Stromdichte auf ein Minimum von $j = 0,67 \text{ mA/cm}^2$ bei $E = 1,75 \text{ V}$.

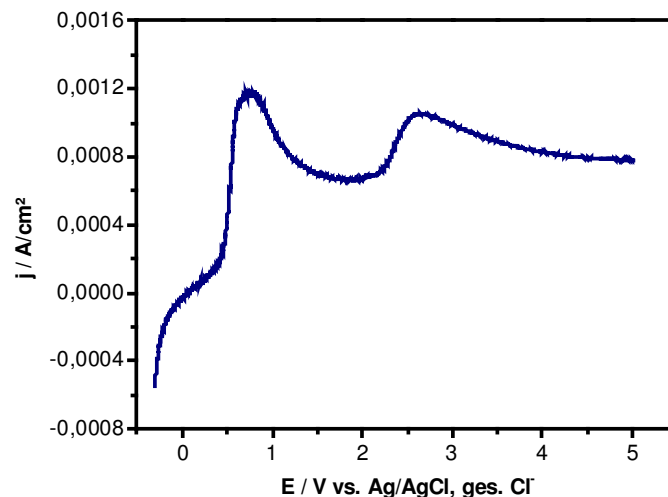


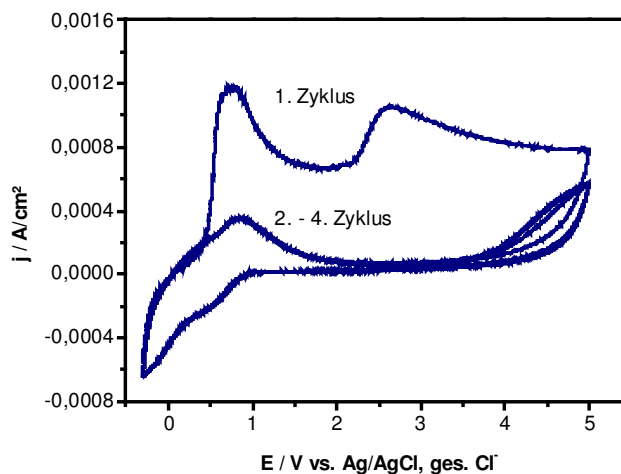
Abb. 31: Voltammogramm an einer Elektrode aus der V-49Nb-4Ti-Legierung in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$

Zusammenfassend konnten für die Maxima der Stromdichte der reinen Metalle Vanadium, Titan, Niob und der Legierung V-49Nb-4Ti die in Tab. 17 gezeigten Potentialwerte ermittelt werden.

Tab. 17: Ermittelte Potentialwerte der Stromdichtemaxima von Vanadium, Titan, Niob und der Legierung V-49Nb-4Ti

Material	Potential / V vs. Ag/AgCl, ges. Cl ⁻
Vanadium	0,954
Titan	2,764
Niob	0,489 und 2,786
V-49Nb-4Ti	0,779 und 2,613

Die Potentialwerte der Stromdichtemaxima der Legierung V-49Nb-4Ti können aus den vergleichenden Untersuchungen der Komponenten und der binären Legierungen folgendermaßen interpretiert werden. Das Maximum bei $E = 0,779$ V wird hauptsächlich durch den 47 Ma.-%igen Anteil an Vanadium bestimmt. Die Verschiebung von $E = 0,954$ V für reines Vanadium um $\Delta E = 0,175$ V zur Legierung wird relevant nur vom Niobanteil beeinflusst. Titan hat in der Legierung keinen signifikanten Einfluss auf die Stromdichte in diesem Potentialbereich. Das zweite Maximum bei $E = 2,613$ V wird durch Niob und Titan dominiert. Vanadium hat in diesem Bereich keinen Einfluss auf das Potentialmaximum.

Abb. 32: Zyklisches Voltammogramm für fünf Zyklen der Elektrode aus der V-49Nb-4Ti-Legierung in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100$ mV/s

Untersucht man die Legierung V-49Nb-4Ti mit zyklischer Voltammetrie (Abb. 32) zeigt sich ab dem zweiten Durchlauf eine Verschiebung des ersten Maximums der Stromdichte um $\Delta E = 0,076$ V auf $E = 0,855$ V mit $j = 0,35$ mA/cm². Das Minimum verschiebt sich ebenfalls auf $E = 2,284$ V mit

$j = 59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Deutlich zeigt sich am Verschwinden des Maximums der Stromdichte bei $E = 2,613 \text{ V}$ ab dem zweiten Durchlauf noch einmal, dass die Legierungselemente Niob und Titan durch eine passivierende Deckschicht an einer weiteren Auflösung gehindert werden.

Stellt man die ermittelte Stromdichte von Vanadium, Titan, Niob und der Legierung V-49Nb-4Ti an einem definierten Potentialwert gegenüber (Tab. 18), zeigt sich eine Verringerung von reinem Vanadium zur Legierung um das 113fache. Reines Niob und Titan zeigen bei $E = 1,75 \text{ V}$ einen identischen Stromdichtewert von $j = 520 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tab. 18: Stromdichte von Vanadium, Titan, Niob und der Legierung V-49Nb-4Ti bei $E = 1,75 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, ges. Cl^-

Material	Stromdichte j mA/cm^2
Vanadium	76
Titan	0,52
Niob	0,52
V-49Nb-4Ti	0,67

Würde man von der Vermutung ausgehen, dass die Stromdichte j der Legierung bei einem festgelegten Potential der mit dem Stöchiometriefaktor x_i gemittelte Summe der Stromdichten der Komponenten nach (Gl. 69) ist:

$$j = \sum_i j \cdot x_i = j_V \cdot 0,47 + j_{\text{Ti}} \cdot 0,04 + j_{\text{Nb}} \cdot 0,49 \quad (\text{Gl. 69})$$

würde sich für die Legierung rechnerisch eine messbare Stromdichte von $j = 35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ergeben. Das dies erwartungsgemäß mit $j = 0,67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ nicht so ist, wird in der gegenseitigen Beeinflussung der Legierungselemente und der Oxide begründet sein.

Aus der halblogarithmischen Darstellung der ermittelten Voltammogramme (Abb. 33) in 50 %iger H_2SO_4 kann unter anderen das Korrosionspotential E_{Korr} bei $j = 0$ (Abb. 34) ermittelt werden. Es zeigt sich, dass dies im Vergleich mit den reinen Metallen bei der Legierung am kleinsten ist. Zusätzlich wird in der halblogarithmischen Darstellung noch einmal der sehr große Unterschied zwischen den Stromdichten von Vanadium, Titan und Niob deutlich. Die Legierung V-49Nb-4Ti ordnet sich zwischen Vanadium auf der einen und Niob und Titan auf der anderen Seite ein.

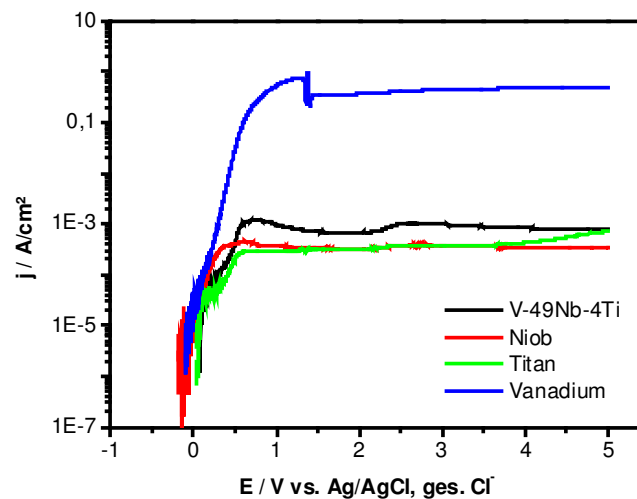


Abb. 33: Voltammogramme an Elektroden aus Vanadium, Titan, Niob und der V-49Nb-4Ti-Legierung in 50 %iger H_2SO_4 mit einer Scangeschwindigkeit von $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$ in halblogarithmischer Darstellung

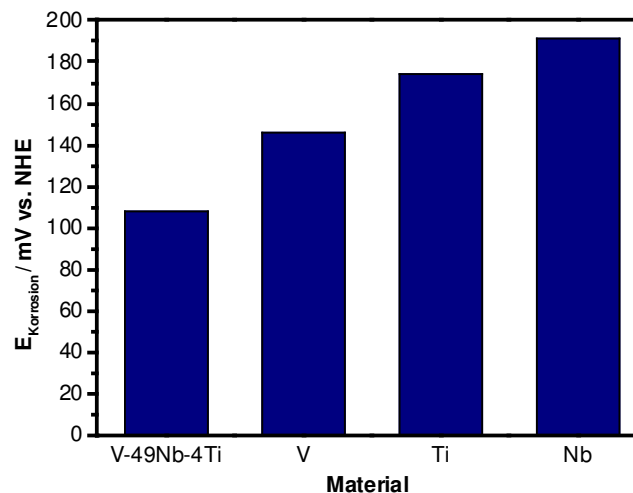


Abb. 34: Korrosionspotentiale von Vanadium, Titan, Niob und der V-49Nb-4Ti-Legierung in 50 %iger H_2SO_4

In Anlehnung an die in dieser Arbeit betrachteten sensorischen Eigenschaften zur Ermittlung der Wasserstoffperoxidkonzentration zeigen die Abb. 35 und Abb. 36 die halblogarithmische Darstellung der aufgenommenen Strom-Spannungs-Kurven für die Legierung V-49Nb-4Ti und Vanadium für verschiedene H_2O_2 Massenkonzentrationen. Deutlich ist eine Verschiebung des Korrosionspotentials zu positiveren Werten mit steigender Konzentration erkennbar. Die Veränderung der Korrosionspotentiale führt zur der Annahme, dass eine Änderung der Wasserstoffperoxidkonzentration hauptsächlich auf den anodischen Teilstrom wirkt.

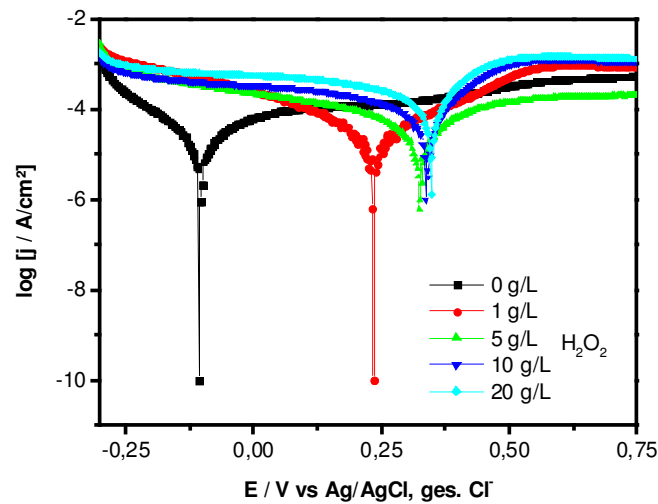


Abb. 35: Voltammogramme an einer Elektrode aus der V-49Nb-4Ti-Legierung in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) in verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen in halb-logarithmischer Darstellung (Scangeschwindigkeit $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$)

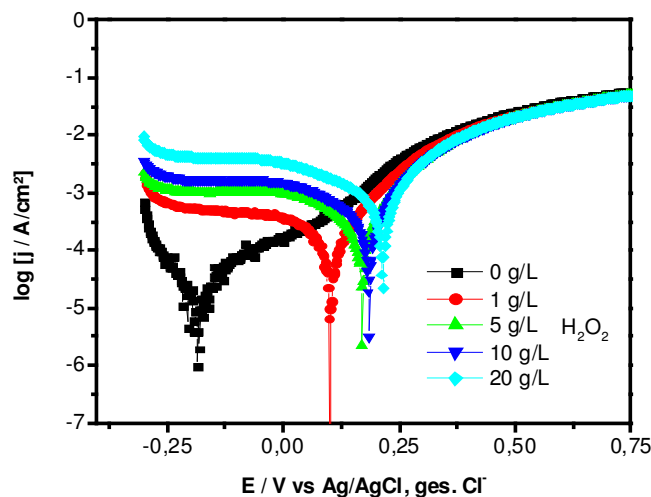


Abb. 36: Voltammogramme an einer Elektrode aus Vanadium in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) in verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen in halb-logarithmischer Darstellung (Scangeschwindigkeit $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$)

Nach Vetter [142, 143] kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der Durchtrittsströmdichte auf die zu Grunde liegende elektrochemische Reaktionsordnung geschlossen werden und damit der Mechanismus der Elektrodenreaktion aufgeklärt werden. Aus den Massenwirkungsansätzen für eine Redoxreaktion im Tafel-Bereich folgt für die anodische (n_R) und kathodische Reaktionsordnung (n_O):

$$\left(\frac{\partial \ln j_+}{\partial \ln a_i} \right)_{\eta > 0} = n_{R_i} \quad (\text{Gl. 70})$$

$$\left(\frac{\partial \ln |j_-|}{\partial \ln a_i} \right)_{\eta < 0} = n_{O_i} \quad (\text{Gl. 71})$$

Die anodische Reaktionsordnung bezieht sich auf die reduzierte Komponente und die kathodische Reaktionsordnung auf die oxidierte Komponente. Ist die Reaktionsordnung Null, ist die Substanz an der entsprechenden Elektrodenreaktion nicht beteiligt.

Variiert man die Aktivität a einer Komponente bewirkt dies, wie schon gezeigt werden konnte, eine Änderung des Gleichgewichtspotentials und zusätzlich eine Verschiebung der Stromdichte-Potential-Kurve. Normiert man die Voltammogramme aus Abb. 36 auf das Korrosionspotential, also $\eta_d = 0$ V, kann sehr überschaubar die Auswirkung der H_2O_2 -Konzentrationsänderung dargestellt werden (Abb. 37). Eine Erhöhung der Konzentration bewirkt eine Erhöhung der kathodischen und anodischen Teilstromdichten.

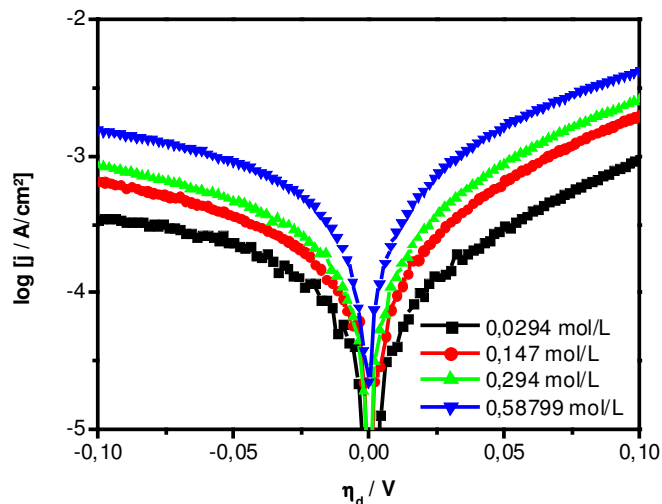


Abb. 37: Normierung der Voltammogramme an einer Elektrode aus Vanadium aus Abb. 36 auf das ermittelte Korrosionspotential

Eine Auftragung von $\log j_+$ bzw. $\log |j_-|$ gegen $\log a_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ergibt jeweils eine Gerade, deren Anstieg den elektrochemischen Reaktionsordnungen entspricht. Die anodische Reaktionsordnung für j_- bei $\eta_d = -0,05$ V wurde mit $n_O = 0,2952$ bzw. die kathodische für j_+ bei $\eta_d = +0,05$ V mit $n_R = 0,53698$ bestimmt. Da in einer Na_2SO_4 -Lösung nicht nur das Wasserstoffperoxid als potentiell Redoxsystem sondern zusätzlich die lösliche Elektrode Vanadium an der Bruttoreaktion beteiligt sein kann, bezieht sich n_R auf die reduzierten Komponenten und n_O auf die oxidierten Komponenten von H_2O_2 bzw. Vanadium. Eine Bestimmung der Bruttoreaktion wird dadurch unmöglich. Die zugrunde liegende Theorie geht von nur einem Elektrodenprozess aus. Im untersuchten Fall ist aber mindestens ein weiterer unabhängiger Prozess, die Auflösung von Vanadium

an der Potentialbildung beteiligt. Weitere an der Mischpotentialbildung beteiligte Reaktionen können die katalytische Aktivität des Metalls, die Ausbildung von Lokalelementen oder die Adsorption von Deckschichten sein. Der Einfluss von weiteren Redoxsystemen kann versuchsbedingt ausgeschlossen werden. Für den Zusammenhang zwischen Reaktionsordnung und Stöchiometriefaktor v_i der Bruttoreaktion gilt:

$$n_{O_i} - n_{R_i} = v_i \quad (\text{Gl. 72})$$

Demnach sollte die Bruttoreaktion des untersuchten Systems Vanadium/Wasserstoffperoxid einen Stöchiometriefaktor von -0,24 besitzen.

Für die Austauschstromdichte j_0 konnte keine Gerade in der Darstellung $\ln j_0$ gegen $\ln a_{H_2O_2}$ gefunden werden.

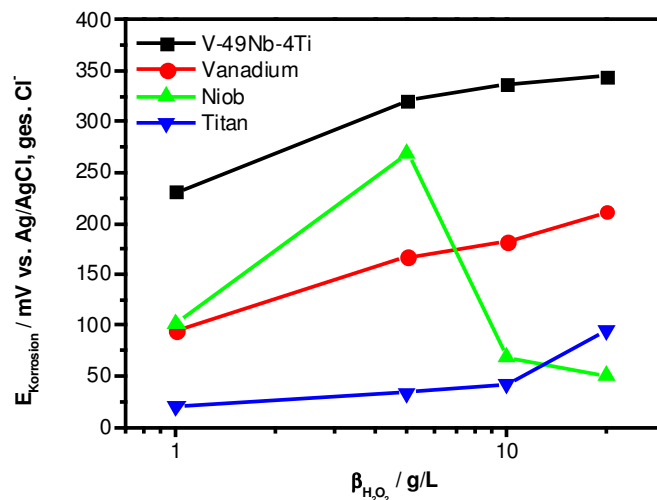


Abb. 38: Korrosionspotentiale von Vanadium, Titan, Niob und der V-49Nb-4Ti-Legierung in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L

Für die beispielhaft untersuchten reinen Metalle und die Legierung V-49Nb-4Ti ergibt sich bei Auftrag des ermittelten Korrosionspotentials über der Massenkonzentration an H_2O_2 (Abb. 38) nur für reines Vanadium ein annähernd ($R^2 = 0,99454$) linearer Zusammenhang. Für E vs. SHE gegen die Stoffmenkonzentration folgt (Gl. 73):

$$E = 0,08874 \text{ V} \cdot \log c_{H_2O_2} + 0,43031 \text{ V} \quad (\text{Gl. 73})$$

Im Fall der Legierung ist dies nur zum Teil ($R^2 = 0,96191$) gegeben und führt zu (Gl. 74):

$$E = 0,0906 \text{ V} \cdot \log c_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,5758 \text{ V} \quad (\text{Gl. 74})$$

Das Korrosionspotential steigt in diesem funktionellen Zusammenhang mit $S = 90,6 \text{ mV/Dekade}$ zwar etwas stärker als bei reinem Vanadium an, wird aber mit zunehmender Konzentration von Dekade zu Dekade immer geringer. Titan zeigt nur eine geringe und Niob keine Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxidkonzentration.

Den naheliegenden Vergleich der gewonnenen Korrosionspotentiale für verschiedene Wasserstoffperoxidkonzentrationen mit den potentiometrischen Messungen der Elektrodenfunktion, also den eigentlichen sensorischen Eigenschaften, zeigt das Diagramm in Abb. 39. Die Gegenüberstellung weist für Vanadium ab Konzentrationen größer $c = 0,1 \text{ mol/L}$ auf einen vergleichbaren Anstieg des Potentials hin. Für die Legierung sind die Unterschiede dagegen beträchtlich. Gleichwohl ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Korrosion des die Elektrodenfunktion bestimmenden Metalls Vanadium und der Wasserstoffperoxidkonzentration unbestreitbar. Die Legierung V-49Nb-4Ti korrodiert mit steigender Konzentration geringfügiger. Diese Differenz liegt sicherlich an den korrosionshemmenden Eigenschaften von Niob und Titan und zeigt zugleich, dass der Mechanismus der Potentialbildung nicht ausschließlich auf Korrosionsprozesse zurückgeführt werden kann.

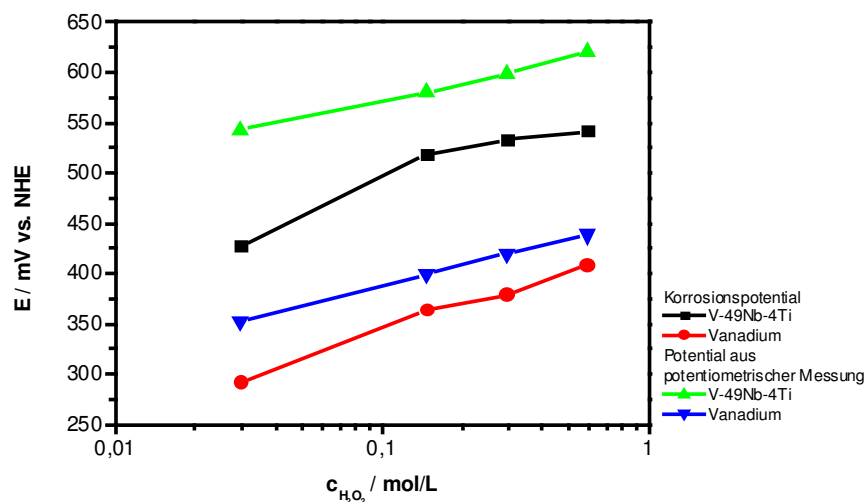


Abb. 39: Vergleich der ermittelten Messwerte für das Korrosionspotential aus Abb. 38 mit den potentiometrischen Messungen (Elektrodenfunktion aus Abb. 102) von Vanadium und V-49Nb-4Ti über der Stoffmengenkonzentration an H_2O_2 in 5 %iger Na_2SO_4 -Lösung ($\text{pH} = 2$)

Analysiert man die Voltammogramme für Vanadium in Lösungen mit verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen in halblogarithmischer Darstellung aus Abb. 36 hinsichtlich des fließenden Stroms zeigt sich sofort, dass im kathodischen Bereich die Stromdichte mit steigender Konzentration zunimmt.

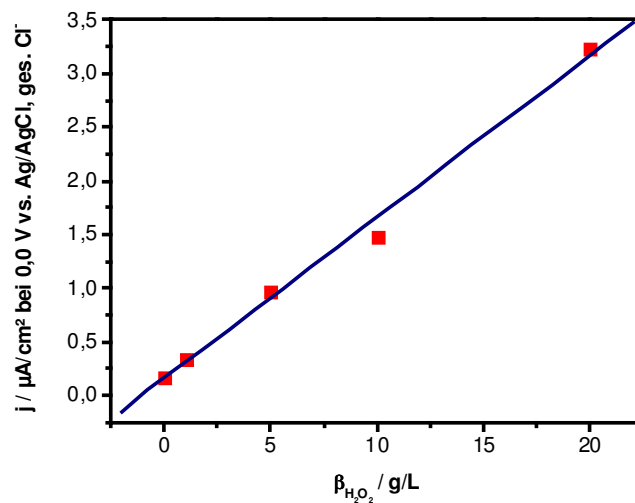


Abb. 40: Auswertung der kathodischen Stromdichte der Voltammogramme an einer Elektrode aus Vanadium aus Abb. 36 für $E = 0,0 \text{ V}$ ($R^2 = 0,99645$)

Wie in Abb. 40 deutlich wird, steigt die Stromdichte j_- im μA -Bereich linear mit einer Bestimmtheit von $R^2 = 0,99645$ nach (Gl. 75) an.

$$j_- = 0,15 \mu\text{A} / \text{cm}^2 \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,157 \mu\text{A} / \text{cm}^2 \quad (\text{Gl. 75})$$

Die gezeigte Konzentrationsabhängigkeit der Stromdichte im kathodischen Bereich deutet auf eine Reduktion von H_2O_2 in saurer Lösung, z. B. nach folgender Gleichung, hin.



Die Voltammogramme für die Metalle und die ternäre Legierung in einer $\beta = 20 \text{ g/L}$ Wasserstoffperoxidlösung (Abb. 41) zeigen, dass zwischen den drei Metallen keine galvanische Kopplung auftritt. Die Legierung steht mit allen drei Komponenten im galvanischen Kontakt.

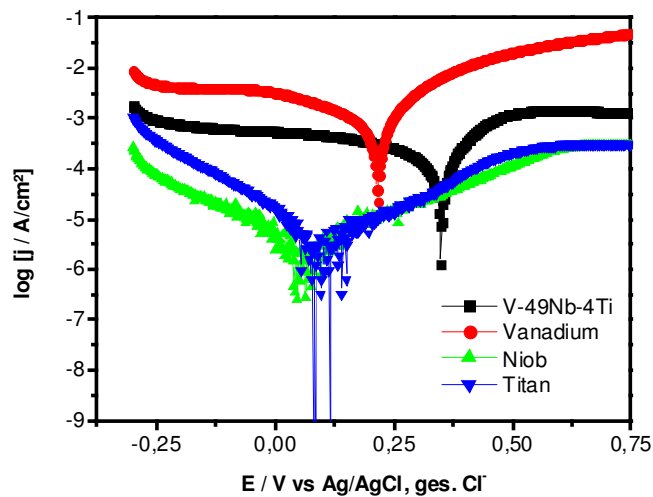


Abb. 41: Voltammogramme an Elektroden aus Vanadium, Titan, Niob und der V-49Nb-4Ti-Legierung in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) bei einer H_2O_2 -Konzentrationen von $\beta = 20 \text{ g/L}$ in halblogarithmischer Darstellung

Der aus der Tafeldarstellung ermittelte Korrosionswiderstand (Abb. 42) nimmt für Vanadium (Gl. 77) und die Legierung V-49Nb-4Ti (Gl. 78) mit steigender H_2O_2 -Konzentration kontinuierlich ab.

$$R_p(\text{V}) = -117,23 \frac{\Omega / \text{cm}^2}{\text{g/L}} \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}_2} + 196,42 \Omega / \text{cm}^2 \quad (\text{Gl. 77})$$

$$R_p(\text{V} - 60\text{Nb} - 5\text{Ti}) = -786,45 \frac{\Omega / \text{cm}^2}{\text{g/L}} \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}_2} + 1272,56 \Omega / \text{cm}^2 \quad (\text{Gl. 78})$$

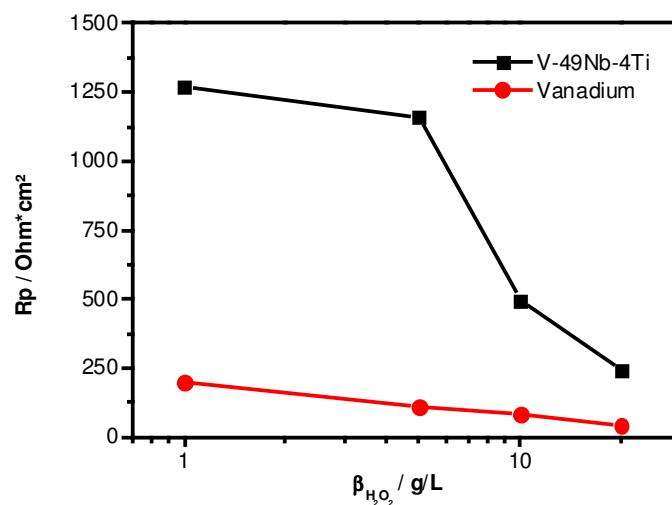


Abb. 42: Korrosionswiderstand R_p von Vanadium und der V-49Nb-4Ti-Legierung in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L

Die Korrosionsstromdichte nimmt, wie in Abb. 43 dargestellt, nur für Vanadium kontinuierlich mit der H_2O_2 -Konzentration zu. Es gilt (Gl. 79):

$$j = 248,71 \frac{\mu\text{A} / \text{cm}^2}{\text{g} / \text{L}} \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}_2} - 20,54 \mu\text{A} / \text{cm}^2 \quad . \quad (\text{Gl. 79})$$

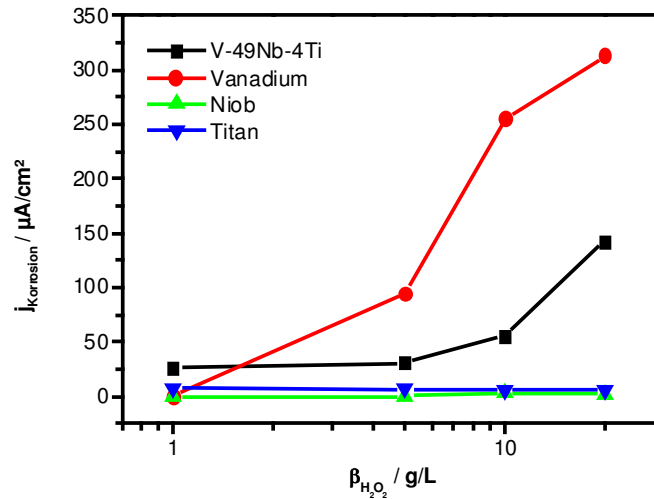


Abb. 43: Korrosionsstromdichte von Vanadium, Titan, Niob und der V-49Nb-4Ti-Legierung in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L

In der folgenden Abb. 44 wird der Verlauf der Stromdichte in halblogarithmischer Darstellung an der Legierung V-49Nb-4Ti noch einmal unter Beachtung der möglichen Reaktionen dargestellt. Die Beschriftung und die gezeigten Reaktionsgleichungen sind nach [144] gewählt worden. Deutlich sind die drei Gebiete, Grenzstrombereich, Tafelbereich und der Eintritt in den Passivbereich zu erkennen.

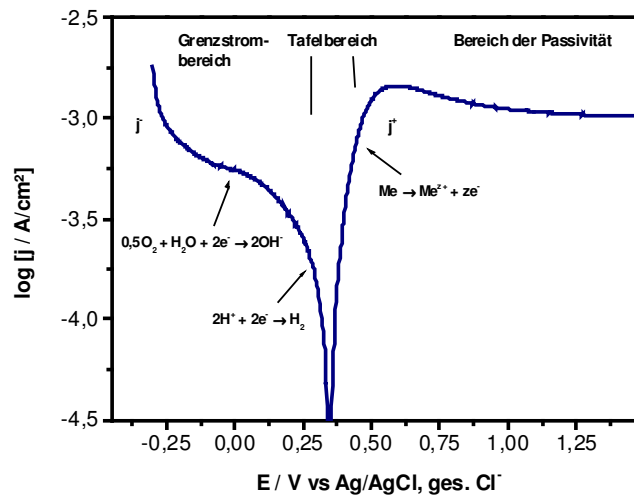


Abb. 44: Tafel-Auftragung des Voltammogramms an einer Elektrode aus der Legierung V-49Nb-4Ti in 5 %iger Na_2SO_4 ($\text{pH} = 2$) bei einer H_2O_2 -Konzentration von $\beta = 20 \text{ g/L}$

Für die unter den Bedingungen in Abb. 44 ermittelten Parameter konnte mit (Gl. 80) aus dem Anstieg $b_+ = 0,1322 \text{ V}$ mit $z = 4,96$ der Durchtrittsfaktor α zu 0,087 bestimmt werden.

$$b_+ = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (\text{Gl. 80})$$

Aus diesem Wert unter Berücksichtigung der Gleichungen für die Teilstromdichten nach Butler-Volmer

$$j_+ = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right] \quad (\text{Gl. 81})$$

$$j_- = -j_0 \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right] \quad (\text{Gl. 82})$$

$$j = j_+ + j_- \quad (\text{Gl. 83})$$

konnten für den Tafel-Bereich von $-0,1 \text{ V} \leq \eta \leq 0,1 \text{ V}$ die Stromdichten j_+ , j_- und j , wie in Abb. 45 dargestellt, berechnet werden.

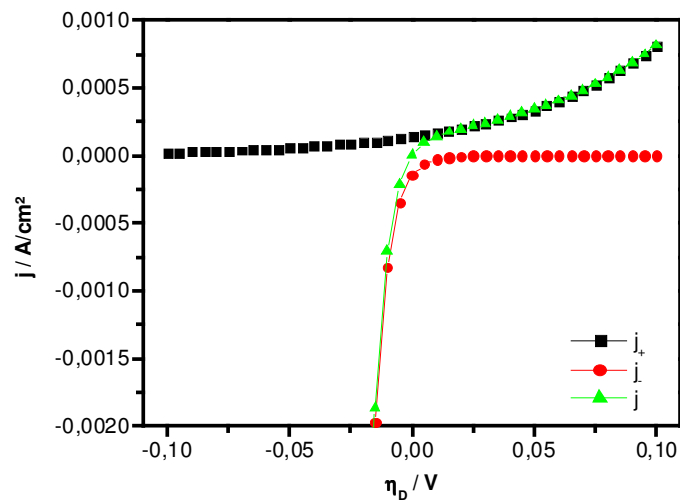


Abb. 45: Aus der Tafel-Darstellung in Abb. 44 berechnete anodische j_+ und kathodische j_- Teilstromdichten und die Gesamtstromdichte j der Legierung V-49Nb-4Ti

Führt man die Berechnung der kathodischen und anodischen Teilstromdichten und die daraus folgende Gesamtstromdichte für reines Vanadium durch, erhält man mit $b_+ = 0,0616$ V einen Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,1944$ und die in Abb. 46 gezeigten Stromdichten.

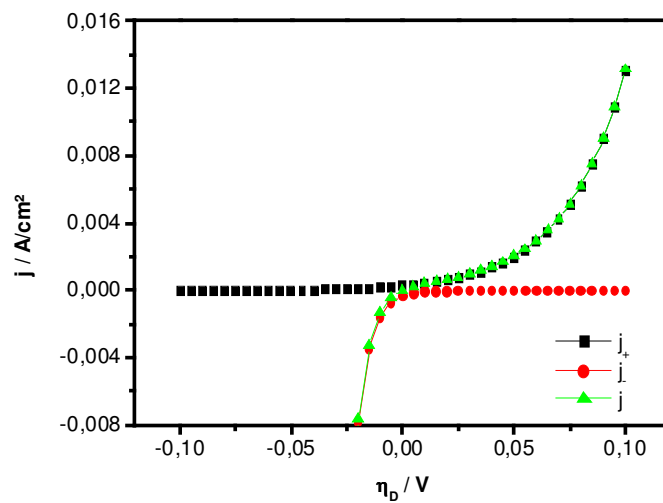


Abb. 46: Aus der Tafel-Darstellung für Vanadium berechnete anodische j_+ und kathodische j_- Teilstromdichten und die Gesamtstromdichte j

Zum Abschluss der voltammetrischen Untersuchungen wurde das Verhalten der Systeme Me/MeO/Elektrolyt in Ferrocen (Dicyclopentadienyleisen, $C_{10}H_{10}Fe$), also einem Redoxsystem von Fe(II) und Fe(III) analysiert. Dazu wurden die Elektroden in eine nichtwässrige Lösung aus $c = 0,01$ mol/L TBAHFP (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) in Acetonitril (CH_3CN) eingebracht, welcher $c = 5 \times 10^{-4}$ mol/L Ferrocen zugesetzt wurden. Als Referenz für den Messaufbau und die Redoxlösung wurde eine Platinelektrode in fünf Zyklen zwischen $E = 0$ mV und 800 mV untersucht. Deutlich ist in Abb. 47 die Oxidation des Ferrocens bei $E = 550$ mV und die Reduktion bei $E = 350$ mV reversibel nachweisbar.

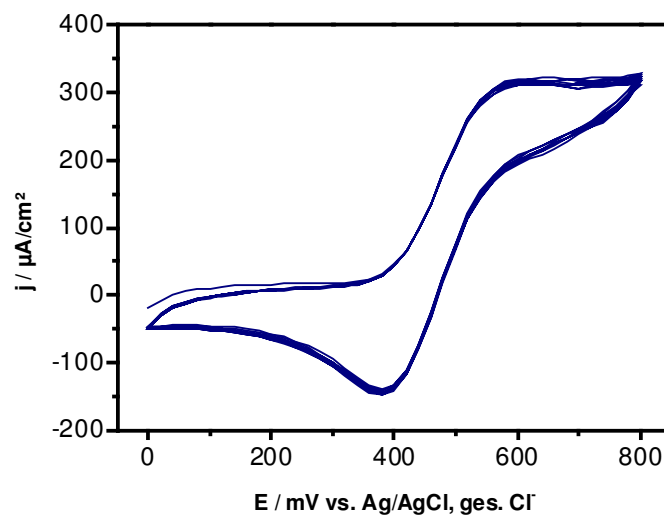


Abb. 47: Zyklisches Voltammogramm für fünf Zyklen einer Platin-Elektrode in 0,01 mol/L TBAHFP in Acetonitril mit 5×10^{-4} mol/L Ferrocen (Scangeschwindigkeit $dE/dt = 1000$ mV/s)

Die Voltammogramme der vier analysierten Elektroden, welche zuvor in Schwefelsäure oberflächlich oxidiert wurden, zeigen hingegen keine Oxidations- oder Reduktionspeaks (Abb. 48).

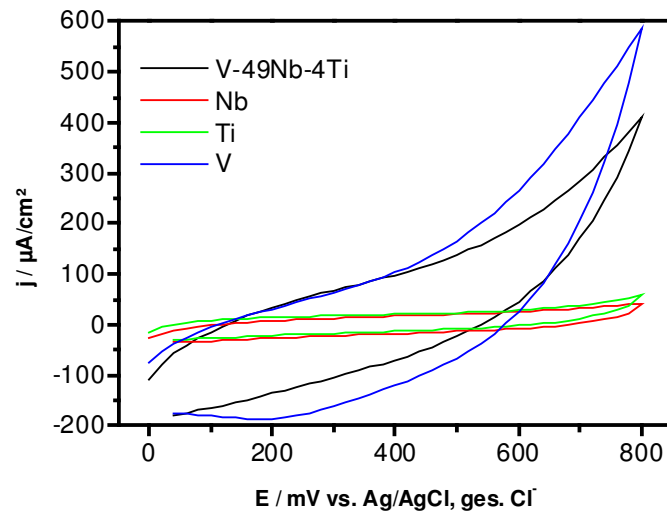


Abb. 48: Zyklische Voltammogramme an Elektroden aus Vanadium, Niob, Titan und der Legierung V-49Nb-4Ti in 0,01 mol/L TBAHFP in Acetonitril mit 5×10^{-4} mol/L Ferrocen (Scangeschwindigkeit $dE/dt = 1000 \text{ mV/s}$)

5.1.2 Elektrochemische-Impedanz-Spektroskopie

In dieser Arbeit soll die Elektrochemische-Impedanz-Spektroskopie (EIS) zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Festkörperprobe und Lösung hinsichtlich des Phasenübergangswiderstandes R_p und der Kapazität eingesetzt werden. Beispielhaft für alle untersuchten Proben sind die gefundenen Ergebnisse in Abb. 49 und Abb. 50 für eine Elektrode aus reinem Vanadium in einer 0,5 mol/L H_2SO_4 + 5 g/L H_2O_2 -Lösung in der Bode-Darstellung in einem Frequenzbereich von $f = 0,1$ Hz bis 10 kHz gezeigt. Dieselben Messwerte sind in Abb. 51 als Nyquist-Plot dargestellt. Die Resultate für Niob, Titan und die Legierung V-49Nb-4Ti zeigen einen ähnlichen Verlauf, mit veränderten Absolutwerten.

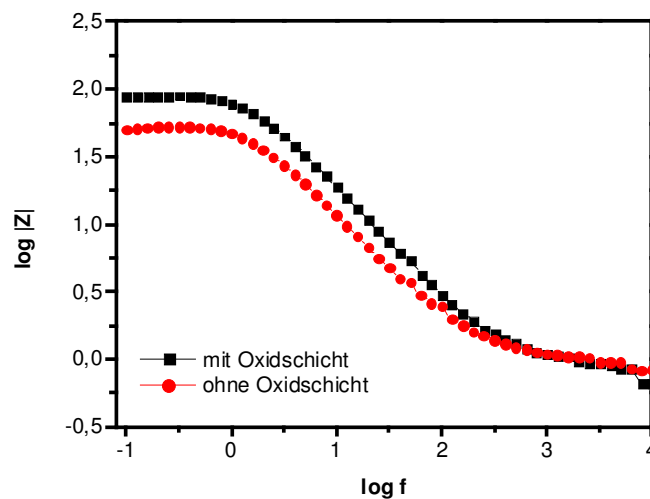


Abb. 49: Verlauf der Impedanz einer Elektrode aus Vanadium mit und ohne Oxidschicht in einer Lösung aus $c = 0,5$ mol/L H_2SO_4 + $\beta = 5$ g/L H_2O_2

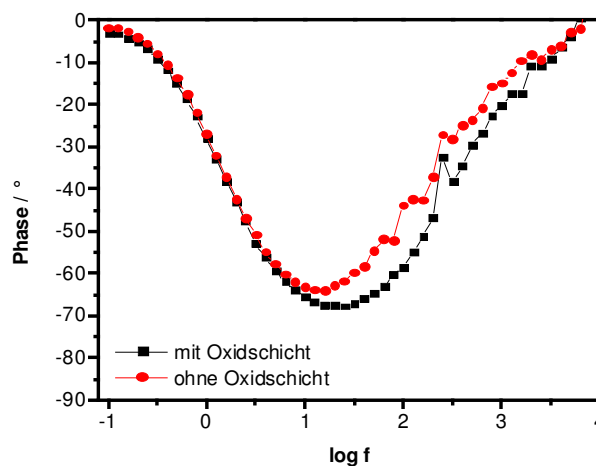


Abb. 50: Verlauf der Phase einer Elektrode aus Vanadium mit und ohne Oxidschicht in einer Lösung aus $c = 0,5$ mol/L H_2SO_4 + $\beta = 5$ g/L H_2O_2

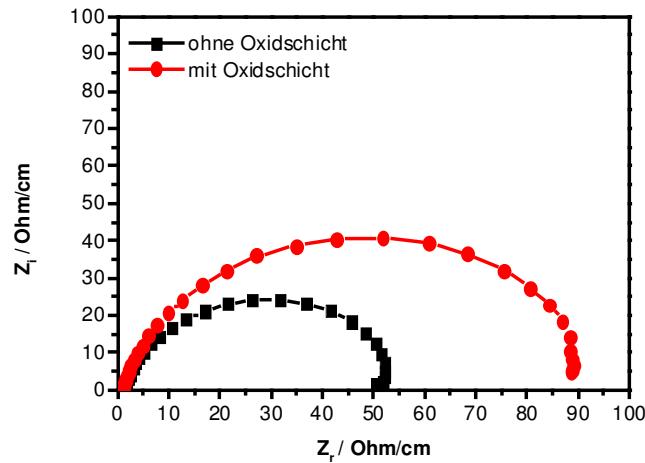


Abb. 51: Nyquist-Plot einer Elektrode aus Vanadium mit und ohne Oxidschicht in einer Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + \beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$

Der Verlauf von Impedanz und Phasenwinkel kann mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 52 nachempfunden werden. Dabei steht R_s für den Elektrolytwiderstand, R_p für den Widerstand der Phasengrenze und Constant Phase Element (CPE) für den nichtidealen, kapazitiven Widerstand der Phasengrenze. Diese Verlustkapazität wird durch Inhomogenitäten der Elektrodenoberfläche verursacht.

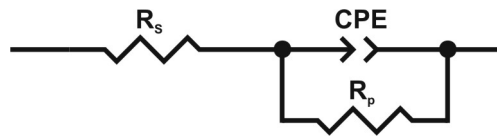


Abb. 52: Ersatzschaltbild (Randles cell) zur Bestimmung des Elektrodenwiderstandes R_p aus den Impedanz-Messungen

Der in den EIS-Messungen bestimmte Modulus $Z(j\omega)$ ist dabei durch die (Gl. 84) mit $f = \omega/2\pi$ mathematisch bestimmbar.

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega \cdot C \cdot R_p} \quad (\text{Gl. 84})$$

An den Frequenzgrenzen $f \rightarrow \infty$ und $f \rightarrow 0$ folgt für den Modulus:

$$R_s = \lim_{f \rightarrow \infty} |Z| \quad (\text{Gl. 85})$$

und

$$R_s + R_p = \lim_{f \rightarrow 0} |Z| \quad (\text{Gl. 86})$$

Die computergestützte Auswertung der erhaltenen Impedanz-Daten ergab für den Widerstand R_p die in Tab. 19 gezeigten Werte für die Proben mit und ohne vorherige, elektrochemische Ausbildung einer Oxidschicht.

Vanadium zeigt in beiden Fällen den geringsten Widerstand, Niob den Höchsten. An der Legierung V-49Nb-4Ti kann ein mittlerer Widerstand gemessen werden. An allen vier Proben ist der Widerstand nach Ausbildung einer, die Oberfläche schützenden Oxidschicht, wesentlich erhöht. Aus den Resultaten für das Constant Phase Element können Rückschlüsse auf die Porosität der Oxidschicht getroffen werden, da der im Modell angenommene Kondensator, umso idealer ist, je ebener die Plattenflächen sind. Ein Wert von $CPE = 1$ entspricht einer ideal ebenen Oberfläche, wird der Wert kleiner steigt die Porosität der Oberfläche. Die aus den Messwerten ermittelten und in Tab. 19 dargestellten Analysenergebnisse zeigen, dass für Titan, Niob und die Legierung V-49Nb-4Ti die Porosität erwartungsgemäß mit der elektrochemischen Oxidation der Oberfläche zunimmt. Für reines Vanadium bleibt der Analysenwert jedoch konstant, was den durchgeführten Oberflächenuntersuchungen mittels REM, AFM etc. widerspricht und nicht erklärt werden kann.

Tab. 19: Elektrodenwiderstand R_p der Materialien mit und ohne die Ausbildung einer Oxidschicht in $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

Material	Schicht	R_p / Ω	CPE
Vanadium	ohne Oxidschicht	1.937	0,88
	mit Oxidschicht	11.795	0,89
Titan	ohne Oxidschicht	4.835	0,92
	mit Oxidschicht	23.752	0,85
Niob	ohne Oxidschicht	34.773	0,94
	mit Oxidschicht	353.530	0,90
V-49Nb-4Ti	ohne Oxidschicht	6.223	0,80
	mit Oxidschicht	48.698	0,66

5.2 Struktur und Aufbau der Oxidschichten

5.2.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Methode der Analyse der Auger-Elektronen wurde zur Erstellung von Tiefenprofilen von drei Proben genutzt. Die Tiefenprofile wurden mit einer Sputterrate von 0,545 nm/s erstellt.

Die Resultate in Abb. 53 der Oxidschicht auf reinem Vanadium zeichnen sich durch eine sehr dünne Schichtdicke aus. Der Sauerstoffgehalt ist bereits nach ca. 5,5 nm auf Null gesunken. Das Konzentrationsprofil zeigt weiterhin, dass mit gleicher Rate der Vanadiumanteil auf 100 % gestiegen ist. Innerhalb der Oxidschicht konnte ebenfalls eine geringer Teil Kohlenstoff und Schwefel detektiert werden. Eine genauere Analyse ist auf Grund der wenigen Messwerte innerhalb der Oxidschicht nicht sinnvoll.

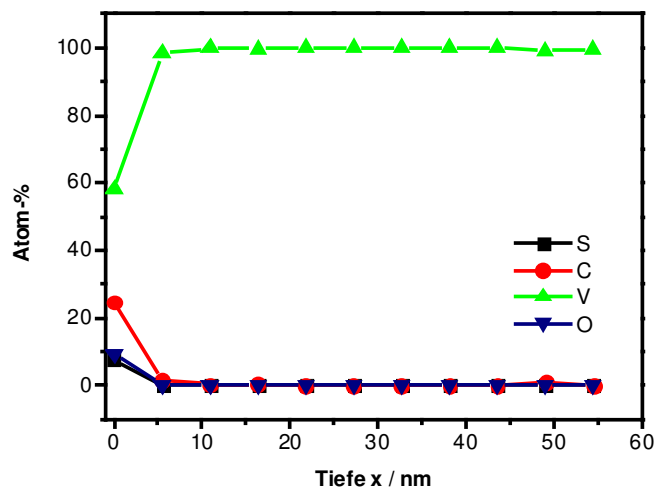


Abb. 53: AES-Tiefenprofil an reinem Vanadium nach Oxidation in 50 %iger H_2SO_4

Ein ganz anderes Verhalten konnte für die Oxidschichten auf reinem Titan ermittelt werden (Abb. 54). Der Sauerstoffanteil nimmt durch die gesamte Schicht kontinuierlich ab und fällt erst bei 150 nm auf Null ab. Gleichzeitig steigt der Titananteil auf 100 % an. Die Dicke der Oxidschicht auf Titan kann unter den gegebenen Bedingungen entsprechend zu 150 nm bestimmt werden.

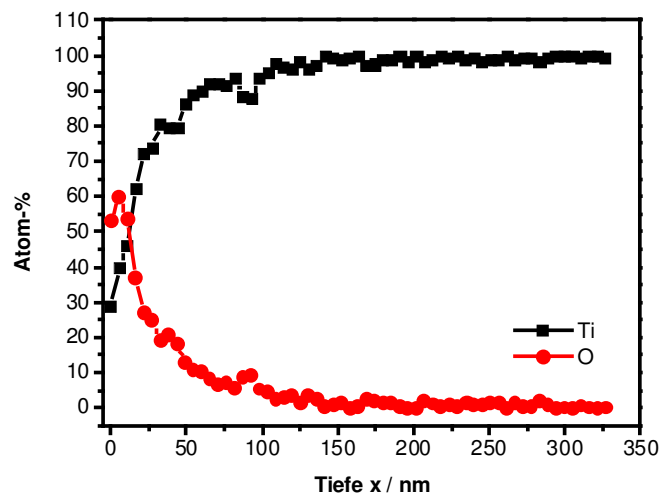


Abb. 54: AES-Tiefenprofil an reinem Titan nach Oxidation in 50 %iger H_2SO_4

Die Legierung V-50Ti (Abb. 55) zeigt ein fast deckungsgleiches Ansteigen der Vanadium- und Titananteile. Bei ca. 50 nm knicken die Messkurven ab – die Anteile nehmen weniger stark mit zunehmender Tiefe zu. Der Sauerstoffanteil sinkt dementsprechend bis Null ab. Die Oxidschichtdicke kann auf 100 nm abgeschätzt werden. Dies ist wesentlich höher als bei reinem Titan und bei reinem Vanadium. Beide Metalle bzw. deren Oxidschichten scheinen sich gegenseitig zu stabilisieren. Es ist auch keine Anreicherung einer einzelnen Komponente auf der Oberfläche zu beobachten.

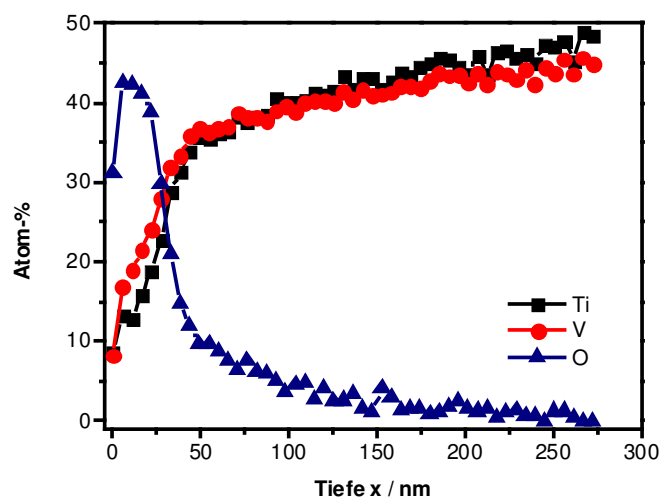


Abb. 55: AES-Tiefenprofil an der Legierung V-50Ti nach Oxidation in 50 %iger H_2SO_4

5.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Zur genaueren Aufklärung der chemischen Zusammensetzung sowie der Bindungsverhältnisse der elektrochemisch erzeugten Oxidschichten wurden XPS-Untersuchungen an den reinen Metallen Vanadium, Titan und Niob sowie an binären und einer ternären Legierung der genannten Metalle durchgeführt. Zur exakten Bewertung der ermittelten Bindungsenergiewerte hinsichtlich der Stöchiometrie der Oxide dienten die in Tab. 20 bis Tab. 22 aufgeführten Literaturwerte.

Tab. 20: Übersicht zu Literaturwerten der Bindungsenergie für Vanadiumoxide

Niveau	Bindungsenergie E_b / eV			
	V	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅
V 2p_{3/2}	512,7 [145] 511,9 [146] 512,4 [151,147] 512,6 [148] 512,1 [149]	515,9 [149] 515,3 [150]	516,1 [145] 516,2 [151] 516,0 [148] 516,2 [152] 517,3 [149]	516,4 [145] 517,6 [153] 516,6 [151] 516,6 [147] 517,4 [152] 517,1 [149] 516,9 [150]
V 2p_{1/2}	519,7 [149]			524,9 [152] 524,3 [150]
V 2p_{3/2} V 2p_{1/2}	7,6 [145] 7,7 [146]		7,0 [145]	7,4 [145] 7,5 [146]
O 1s	531,5 [145] 531,7 [151]	530,0 [154]	529,8 [145] 529,6 [155]	529,6 [145] 529,8 [150] 529,6 [155] 530,1 [146] 530,2 [152] 530,2 [149]
O 1s - V 2p_{3/2}	18,8 [145] 17,65 [156]	14,84 [154] 14,71 [156]	13,7 [145] 14,16 [156]	13,2 [145] 13,0 [155] 12,65 [146] 12,80 [156]
ΔE_b (chemical shift)			3,4 [145] 2,5 [153]	3,7 [145] 4,5 [147] 4,2 [151] 3,5 [157]

Tab. 21: Übersicht zu Literaturwerten der Bindungsenergie für Titanoxide

	Bindungsenergie E_b / eV			
Niveau	Ti	TiO	Ti₂O₃	TiO₂
Ti 2p_{3/2}	453,9 [149] 453,7 [158]	455,1 [149] 454,8 [159]	457,4 [149] 456,1 [160]	458,7 [149] 458,7 [150]
Ti 2p_{1/2}	460,0 [149]	460,2 [161]	462,0 [161]	463,6 [162]
O 1s	--	530,8 [159]	529,6 [163]	530,0 [149] 529,4 [162]

Tab. 22: Übersicht zu Literaturwerten der Bindungsenergie für Nioboxide

	Bindungsenergie E_b / eV			
Niveau	Nb	NbO	NbO₂	Nb₂O₅
Nb 3d_{3/2}	201,4 [149] 202,0 [164]	204,1 [149] 203,9 [164]	206,1 [149] 205,9 [164]	207,4 [149] 207,2 [164]
Nb 3d_{5/2}	202,3 [149]	204,7 [165]	206,1 [165]	207,6 [166] 210,2 [167]
O 1s	--	--	530,7 [168]	530,4 [149] 530,4 [169]

Von allen Proben wurden zuerst Übersichtsspektren über einen größeren Bereich der Bindungsenergie und anschließend genauere Untersuchungen in den interessierenden Energiebereichen der Metalloxide, also der V 2p, der Ti 2p und der Nb 3d Niveaus, durchgeführt. Zusätzlich wurden die Bindungsenergiewerte des Sauerstoff-Orbitals O 1s ermittelt.

Durch das Übersichtsspektrum in Abb. 56 an den erzeugten Oxidschichten auf reinem Titan konnten ausgeprägte XPS-Peaks für Sauerstoff und Titan sowie kleinere für Kohlenstoff, Schwefel und Silizium nachgewiesen werden. Bei genaueren Untersuchung des Ti 2p und O 1s Peaks für unterschiedliche Abtragsraten, wie in Abb. 57 dargestellt, konnten die in Tab. 23 aufgeführten Bindungsenergien für die jeweiligen Maxima ermittelt werden.

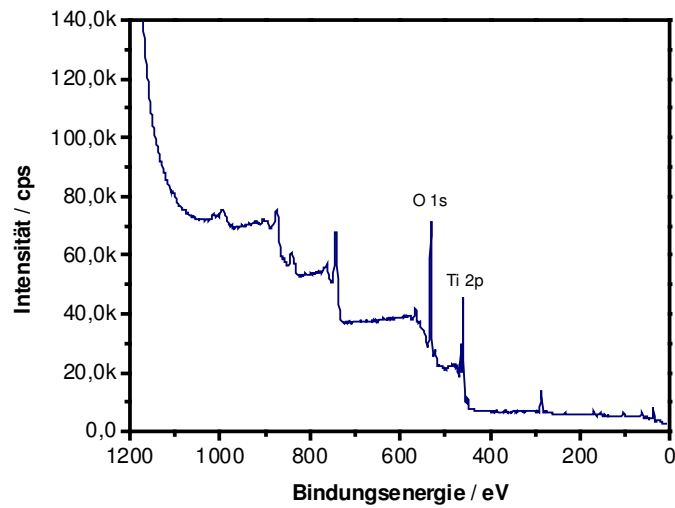
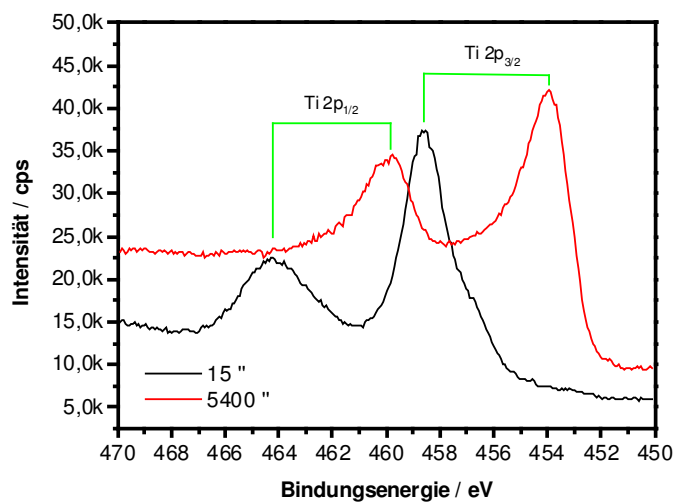


Abb. 56: XPS-Übersichtsspektrum an reinem Titan nach elektrochemischer Oxidation

Abb. 57: XPS-Spektrum an Titan nach Oxidation für den Ti 2p-Peak nach Sputtern für $t = 15$ s bzw. 5400 s

Tab. 23: Auswertung der XPS-Spektren für reines Titan

	Bindungsenergie / eV		
Niveau	bei $t = 15$ s	bei $t = 5400$ s	ΔE_b
Ti $2p_{3/2}$	458,7	453,9	-4,8
Ti $2p_{1/2}$	464,3	459,8	-4,5
O $1s$	530,2	530,8	+0,6

Die erhaltenen Messwerte der Bindungsenergie zeigen eine deutliche Verschiebung ΔE_b (Shift) mit zunehmender Sputterzeit, also mit zunehmender Eindringtiefe in die Probe. Direkt an der Oberfläche bei $t = 15$ s zeigen alle drei in Tab. 23 aufgeführten Energiewerte $\text{Ti } 2p_{3/2} E_b = 458,7$ eV, $\text{Ti } 2p_{1/2} E_b = 464,3$ eV und $\text{O } 1s E_b = 530,2$ eV durch Vergleich mit den Literaturwerten (Tab. 21) die Bildung von Titandioxid an. Bei der nach einer Sputterzeit von $t = 5.400$ s durchgeführten Messung ist auf Grund der erhaltenen Messwerte von $\text{Ti } 2p_{3/2} E_b = 453,9$ eV, $\text{Ti } 2p_{1/2} E_b = 459,8$ eV und $\text{O } 1s E_b = 530,8$ eV eine Mischung von metallischem Titan mit zweiwertigem TiO nachweisbar. Die Oxidationszahl des Titans nimmt folglich von der oxidierten Oberfläche zum metallischen Grundkörper hin ab.

An oxidiertem reinem Vanadium zeigt das Übersichtsspektrum dieselben Verunreinigungen wie bei reinem Titan auf. Deutlich kann hier neben dem $\text{O } 1s$ Signal ein $\text{V } 2p$ Peak nachgewiesen werden.

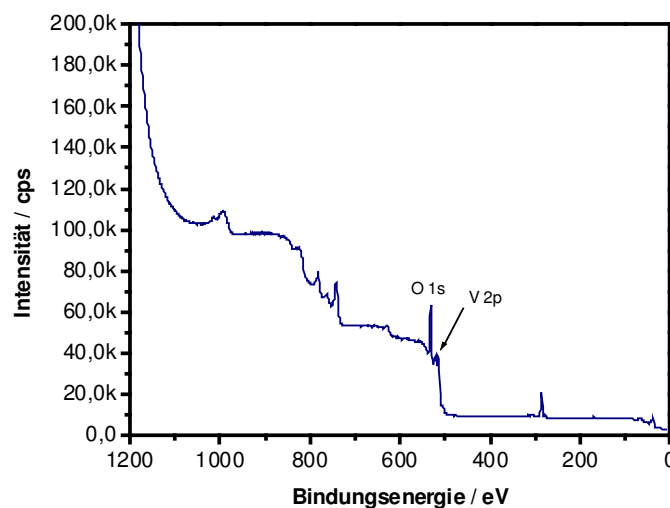


Abb. 58: XPS-Übersichtsspektrum an Vanadium nach Oxidation

Das Tiefenprofil für steigende Sputterzeiten (Abb. 59) und die daraus ermittelten Energiewerte der Peakmaxima in Tab. 24 zeigen über die Eindringtiefe kaum Veränderungen in der Bindungsenergielage. Die gemessenen Werte für $\text{V } 2p$ charakterisieren metallisches Vanadium, obwohl die Messwerte für Sauerstoff mit $E_b = 530,1$ eV und seiner im Verhältnis zum $\text{V } 2p$ großen Intensität (Abb. 58) sein Vorhandensein eindeutig belegen. Der Wert der Bindungsenergie deutet auf die Bindung von Sauerstoff an fünfwertiges Vanadium hin. Es steht zu Vermuten, dass in der untersuchten Oxidschicht kleine Anteile Vanadium(V)-oxid vorhanden sind, deren Effekte auf das Messsignal aber durch wesentlich größere Anteile metallischen Vanadiums überlagert werden.

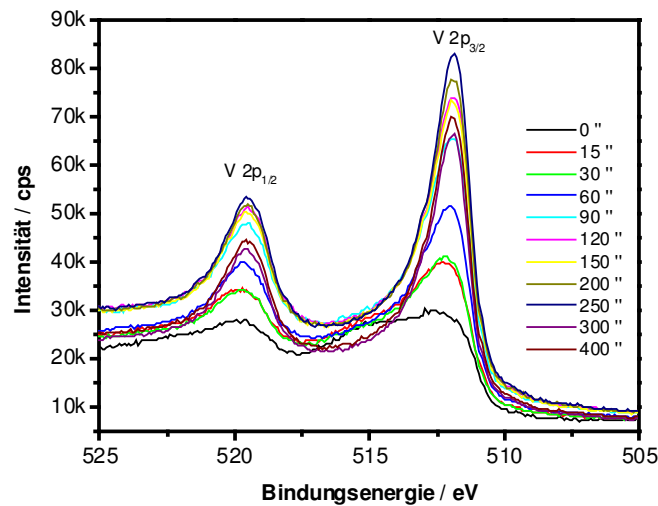


Abb. 59: XPS-Spektren für die V 2p-Peaks an Vanadium nach Oxidation für Sputterzeiten von $t = 0$ s bis 400 s

Tab. 24: Auswertung der XPS-Spektren für reines Vanadium

	Bindungsenergie / eV		
Niveau	bei $t = 15$ s	bei $t = 400$ s	ΔE_b
V 2p_{3/2}	512,3	511,9	-0,4
V 2p_{1/2}	519,8	519,5	-0,3
O 1s	530,1	530,4	+0,3

Aus den Untersuchungen an der in Schwefelsäure anodisch oxidierten Niob-Probe können als intensitätsstärksten Sauerstoff O 1s und Niob Nb 3d nachgewiesen werden (Abb. 60). Die nach einer Sputterzeit von $t = 300$ s (Tab. 25) aufgezeigten Bindungsenergiwerte zeigen die Aufspaltung des Nb 3d Orbitales in einen 3d_{3/2} und 3d_{5/2} Anteil mit $E_b = 210,6$ eV und 207,9 eV sowie Sauerstoff O 1s bei $E_b = 530,9$ eV, was im Vergleich mit den Referenzwerten (Tab. 22) eindeutig auf die Bildung von Niob(V)-oxid hinweist.

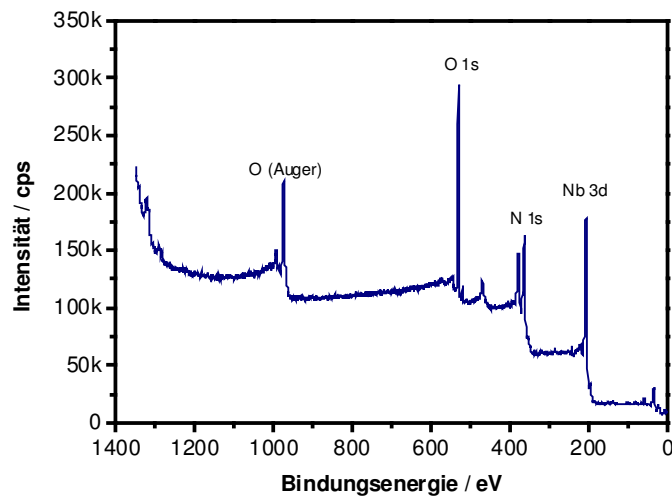


Abb. 60: XPS-Übersichtsspektrum an Niob nach Oxidation

Tab. 25: Auswertung des XPS-Spektrums für reines Niob

	Bindungsenergie / eV
Niveau	bei t = 300 s
Nb 3d_{3/2}	210,64
Nb 3d_{5/2}	207,97
O 1s	530,96

Die beiden Übersichtsspektren an der Oberfläche der beiden binären Legierungen V-10Ti (Abb. 61) und V-50Ti (Abb. 62) zeigen, dass hierbei V 2p und Ti 2p zugleich detektiert werden können, also beide Komponenten, neben Sauerstoff, auch an der Oberfläche vorhanden sind. Die Intensität des Vanadiums fällt, ist aber trotz des höheren oder gleichen Anteils in der Legierung weitaus geringer.

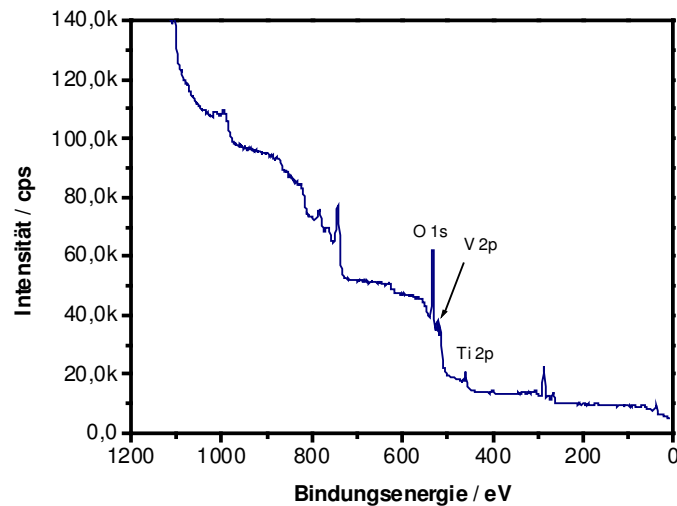


Abb. 61: XPS-Übersichtsspektrum an der Legierung V-10Ti nach Oxidation

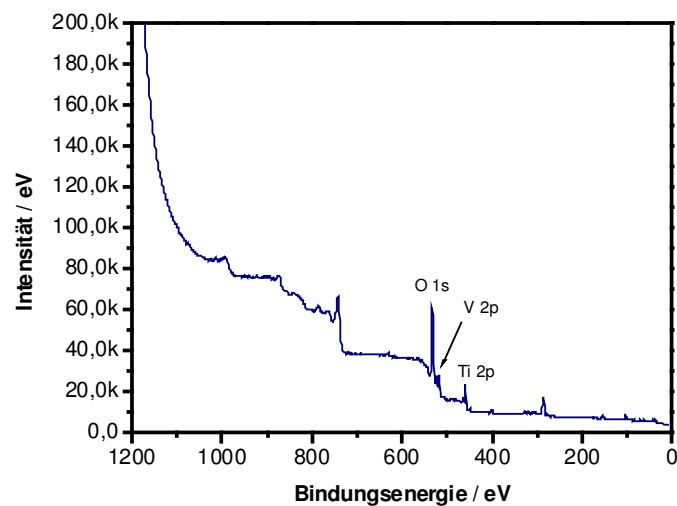


Abb. 62: XPS-Übersichtsspektrum an der Legierung V-50Ti nach Oxidation

An der elektrochemisch oxidierten Oberfläche der ternären Legierung V-49Nb-4Ti sind im Übersichtsspektrum (Abb. 63) alle drei metallischen Legierungsbestandteile und Sauerstoff nachweisbar. Die Analyse der einzelnen Energiebereiche führte zu den in Tab. 26 gezeigten Messwerten. Niob und Titan wurden demnach an der Oberfläche als Oxide in ihrer größten Oxidationsstufe, als Nb_2O_5 bzw. TiO_2 gebildet. Das aufgesplittete V 2p Orbital weist jeweils eine Schulter auf, die das Vorhandensein von mindestens zwei unterschiedlichen Verbindungen mit Sauerstoff belegen.

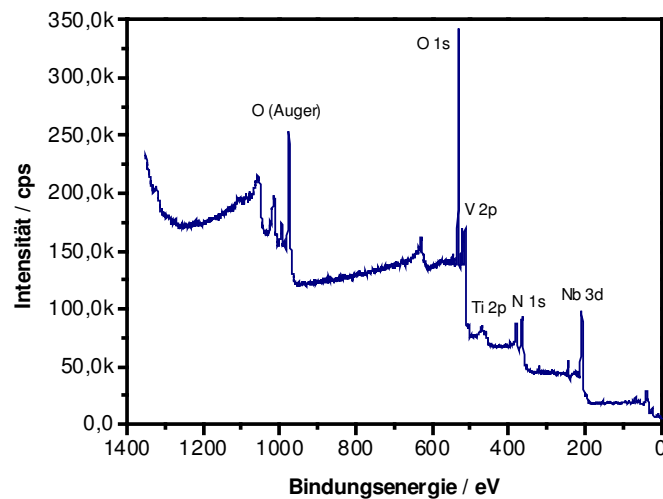


Abb. 63: XPS-Übersichtsspektrum an der Legierung V-49Nb-4Ti nach Oxidation

Aus den ermittelten Messwerten lassen sich keine Aussagen zur Oxidationsstufe ableiten. Nur eine der Bindungsenergien ($V\ 2p_{1/2}$ $E_b = 523,4\text{ eV}$) deutet auf Vanadium(V)-oxid hin. Auch die Differenz der Bindungsenergie zwischen $O\ 1s$ und $V\ 2p_{3/2}$ zeigt mit $17,74\text{ eV}$ und $18,22\text{ eV}$ nur metallisches Vanadium an.

Der gemessene Sauerstoffpeak $O\ 1s$ ($E_b = 530,9\text{ eV}$) besitzt bei $E_b = 532,8\text{ eV}$ eine Schulter, welche $16,1\%$ der Peakfläche ausbildet. Eine Zuordnung zur Bindung an Niob, Titan oder Vanadium ist jedoch nicht möglich. Die Bindungsenergie von $530,9\text{ eV}$ könnte allen drei Metallen zugeordnet werden. Für eine Bindungsenergie von $532,8\text{ eV}$ existieren keine Literaturwerte für Metalloxide. Nach [170] liegen die Energiewerte von Sulfaten in diesem Bereich. Eine XPS- ($S\ 2p_{3/2}$ bei 164 eV) oder Auger-Peak ($S\ (LMM)$ bei 1103 eV) ist aber nicht nachweisbar. Wahrscheinlich existieren in dieser ternären Legierung bzw. deren Oxidschicht zahlreiche Wechselwirkungen zwischen den metallischen Kationen und dem Anion Sauerstoff, die keine unabhängige Bindung zwischen einem Kation und Sauerstoff gestattet.

Die quantitative Auswertung der Messergebnisse für ein Spektrum direkt an der Oberfläche und nach 5 min Sputtern mit Argon ist in Tab. 27 aufgeführt. Die Ergebnisse für $t = 0\text{ s}$ sollen auf Grund von starken Verunreinigungen mit Kohlenstoff keiner Interpretation unterzogen werden. Die Werte für $t = 900\text{ s}$ sind dafür umso interessanter und in Abb. 64 graphisch dargestellt.

Tab. 26: Auswertung der XPS-Spektren für die Legierung V-49Nb-4Ti

Niveau	Bindungsenergie / eV	Anteil an der Peakfläche
V 2p_{3/2}	513,15	70,5 %
	512,67	29,5 %
V 2p_{1/2}	520,92	63,9 %
	523,40	36,1 %
Nb 3d_{3/2}	209,96	--
Nb 3d_{5/2}	207,23	--
Ti 2p_{3/2}	458,63	--
Ti 2p_{1/2}	463,50	--
O 1s	530,89	83,9 %
	532,84	16,1 %

Tab. 27: Quantifizierung der XPS-Spektren an der Legierung V-49Nb-4Ti

Element	Orbit	Atom-%	
		bei t = 0 s	bei t = 900 s
C	1s	39,2	7,6
N	1s	3,1	0,0
O	1s	42,9	61,5
Si	2p	2,4	1,0
Ti	2p _{3/2}	0,6	0,8
V	2p _{3/2}	4,0	12,1
Nb	3d	7,9	17,0

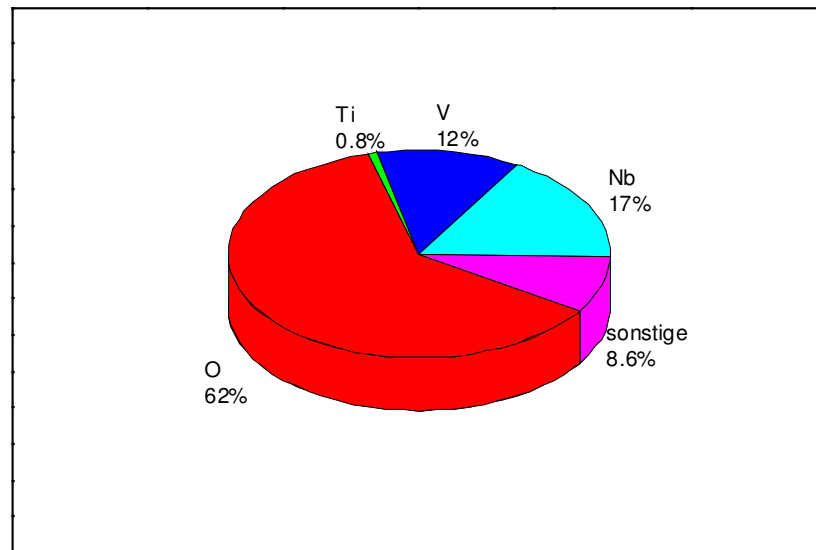


Abb. 64: Quantifizierung der XPS-Spektren an der Legierung V-49Nb-4Ti für eine Sputterzeit von $t = 900$ s

Die Quantifizierung der Elementzusammensetzung der Oxidschicht auf der Legierung V-49Nb-4Ti (in Atom-% V-34,4Nb-5,4Ti) zeigt, dass der Hauptbestandteil erwartungsgemäß Sauerstoff mit 62 At.-% ist.

Die Legierungselemente stellen nur 29,8 At.-% der Oxidschicht. Diese 29,8 At.-% setzen sich wiederum zu 2,7 At.-% aus Titan, zu 40,3 At.-% aus Vanadium und zu 57 At.-% aus Niob zusammen. Vanadium ist demzufolge am Aufbau der Oxidschicht weniger beteiligt, als es der Legierung entsprechen würde und Niob wird um den Faktor 1,7 angereichert. Vanadium wird folglich beim Aufwachsen der Oxidschicht verstärkt aus dem Metallverbund gelöst, in Richtung Oberfläche transportiert und geht dort in Lösung. Niob und Titan bzw. deren Oxide bilden das zurückbleibende Gerüst, welches die Legierung bei Korrosionsangriff stabilisiert. Der stattfindende Prozess kann als Entlegierung bezeichnet werden

5.2.3 Sekundärionenmassenspektroskopie

Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) wurde zur Analyse der räumlichen Verteilung der einzelnen Elemente innerhalb der Oxidschichten eingesetzt. Die Resultate werden an den drei Legierungen V-10Ti, V-20Ti und V-40Ti sowie reinem Vanadium und Titan anhand von 3D-Darstellungen der x-y-Abmessung 150 µm x 150 µm und bis in eine Tiefe von 10 µm genauer diskutiert.

Die ermittelten Massenspektren zeigen, wie in Abb. 65 am Beispiel der Legierung V-20T dargestellt, neben den Elementen Vanadium, Titan, Schwefel, Kohlenstoff, Silizium, Chlor noch TiO, VO, O₂ sowie Cäsium durch den Primärionenstrahl. Auf Grund des übereinstimmenden m/z Verhältnisses von ³²S mit dem Isotop ¹⁶C wurde das Isotop ³⁴S analysiert.

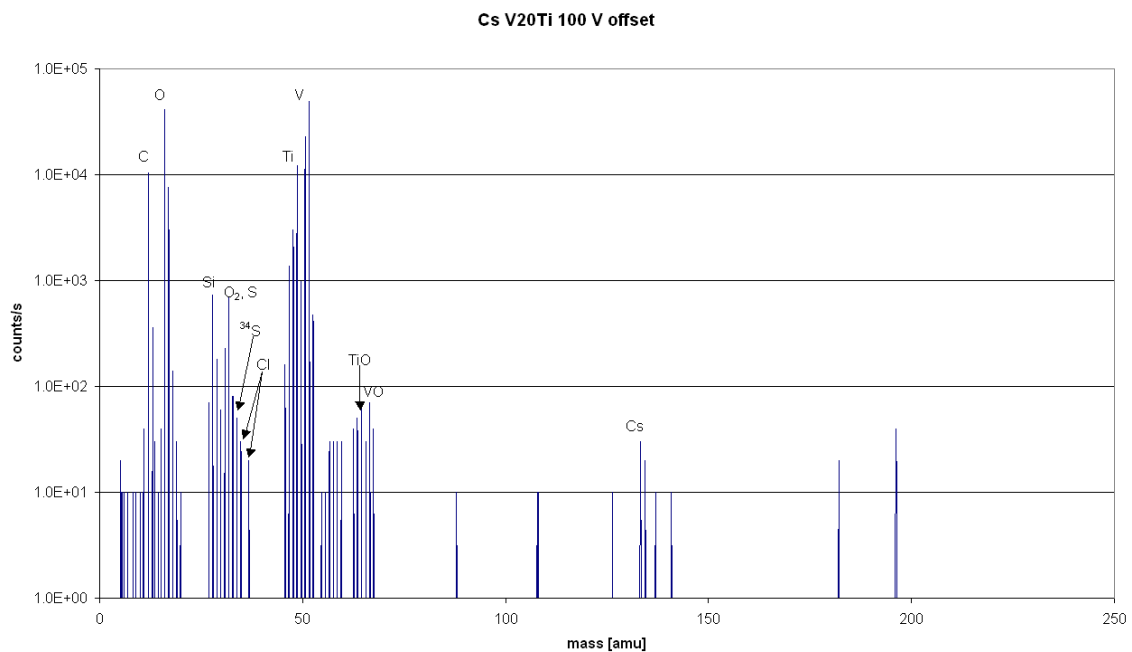


Abb. 65: Massenspektrum der Oxidschicht auf der Legierung V-20Ti mit Cs⁺-Primärionen

In den Abb. 66 bis Abb. 68 wird die räumliche Verteilung der Elemente ⁵¹V, ⁴⁸Ti, ¹⁶O und ³⁴S an drei verschiedenen Vanadium-Titan-Legierungen gezeigt. Alle drei Beispiele zeigen, dass die Metalle Vanadium und Titan als Grundbestandteile entsprechend der Zusammensetzung in den Proben homogen verteilt sind. An der elektrochemisch oxidierten Oberfläche sind die Anteile geringer. Dafür kann in diesen äußeren Bereichen Sauerstoff nachgewiesen werden. Dieser deckt aber nicht die gesamte Oberfläche ab, sondern teilt sich den Platz mit den Metallen und Schwefel. Dieser hohe Schwefelanteil hat seine Ursache in der Präparation der Proben in Schwefelsäure.

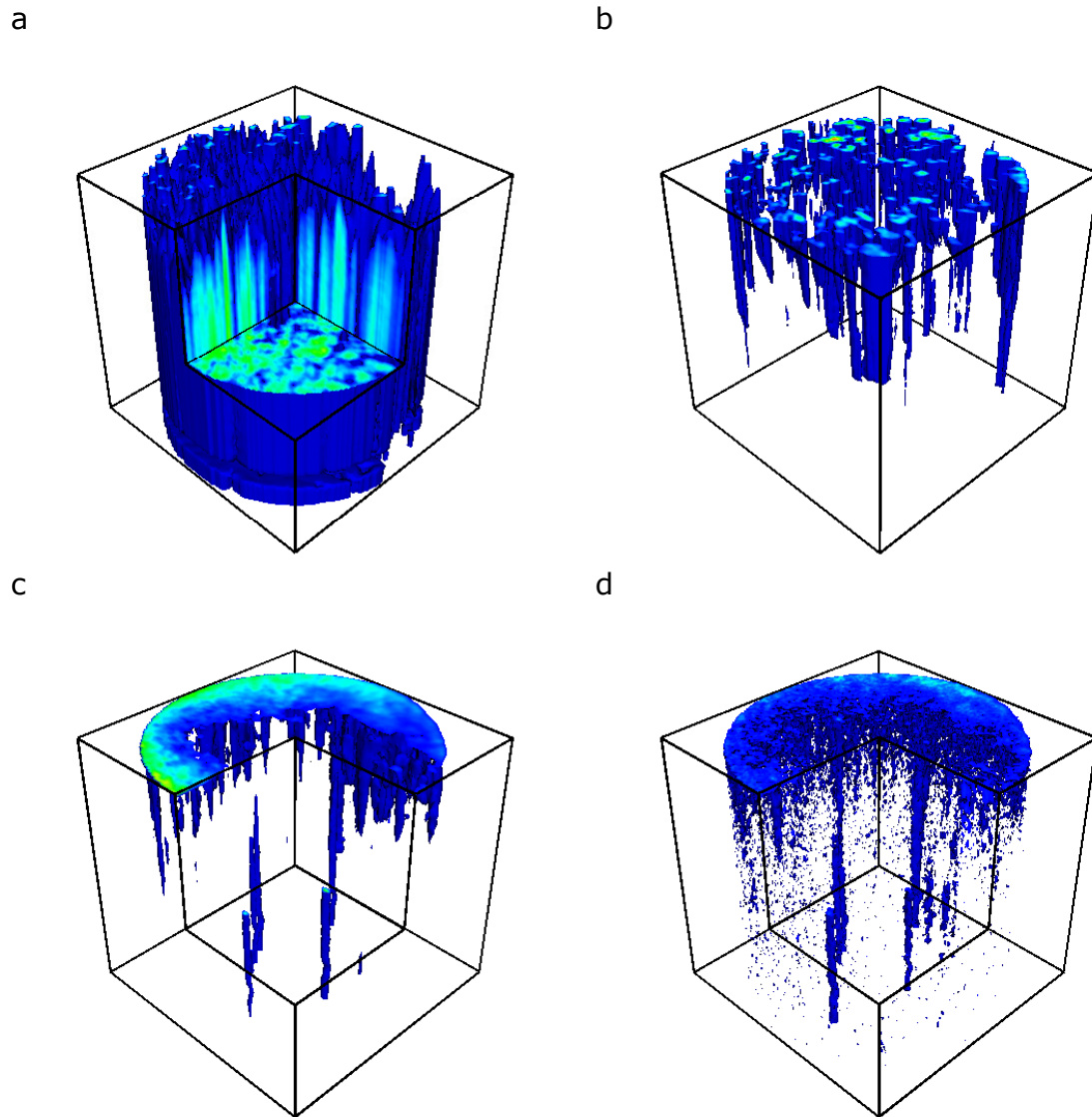
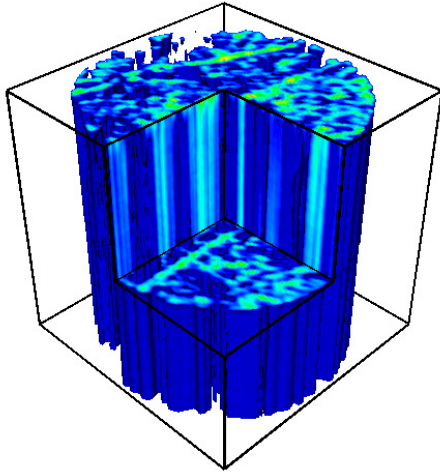


Abb. 66: 3D-SIMS-Darstellung mit Cs^+ -Primärionen der Probe V-10Ti mit den Elementen ^{51}V (a) ^{48}Ti (b) ^{16}O (c) ^{34}S (d).
Abmessung der Kuben: $x/y = 150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$; $z = 10\ \mu\text{m}$

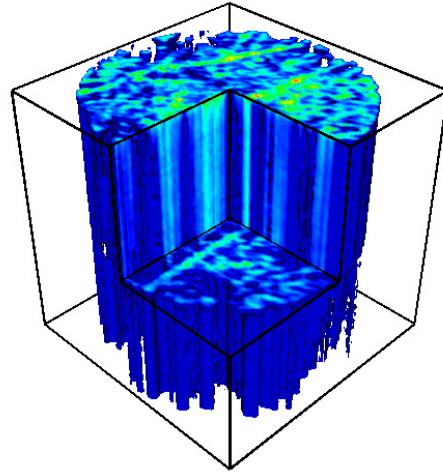
Vergleicht man die 3D-SIMS-Darstellungen von ^{16}O und ^{34}S zeigt sich sofort eine Übereinstimmung in deren räumlichen Verteilung. Sauerstoff und damit die entsprechenden Metalloxide des Titan und Vanadiums können nur an Stellen gefunden werden, an denen auch die Elektrolytlösung H_2SO_4 vorhanden ist. Der Oxidationsprozess scheint von Außen nach Innen, mit dem Vordringen der Schwefelsäure vonstatten zu gehen. Wie die Abb. 66 bis Abb. 68 zeigen, dringt die Schwefelsäure während des Oxidationsprozesses tiefer in das Material ein als Oxide gebildet werden. Die Oxidation selbst findet nicht flächig sondern in Kanälen statt. Dieses Ergebnis stimmt mit der sichtbaren Lochkorrosion, die u.a. in REM-Aufnahmen sichtbar wird, überein. Als Prozess kann ein Herauslösen der Metall-Kationen aus dem Gitter, deren anschließende Oxidation und ein damit verbundenes Vordringen der Schwefelsäure angenommen werden. Dieser Prozess schreitet sowohl in die Tiefe als auch zeitlich versetzt

horizontal ausgehend von den Kanälen kontinuierlich fort. Mit fortschreitender Oxidationszeit führt dieser Vorgang auch zum flächigen Abtrag der Probe.

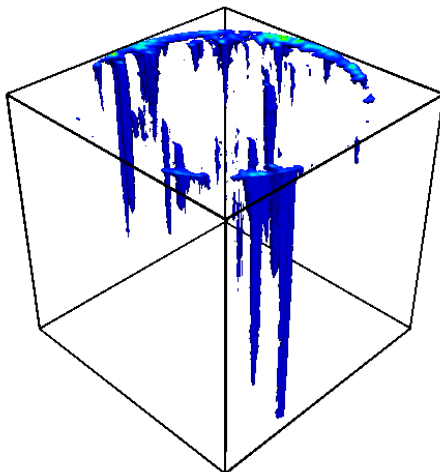
a



b



c



d

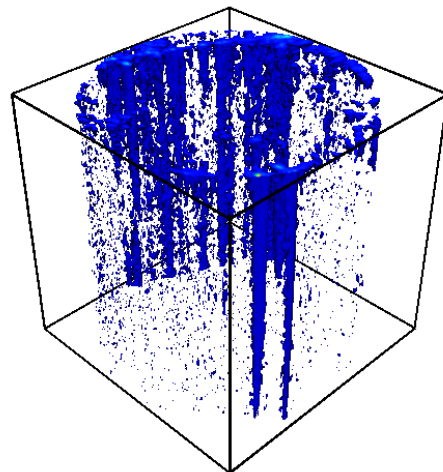


Abb. 67: 3D-SIMS-Darstellung mit Cs^+ -Primärionen der Probe V-20Ti mit den Elementen ^{51}V (a) ^{48}Ti (b) ^{16}O (c) ^{34}S (d).

Abmessung der Kuben: $x/y = 150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$; $z = 10 \mu\text{m}$

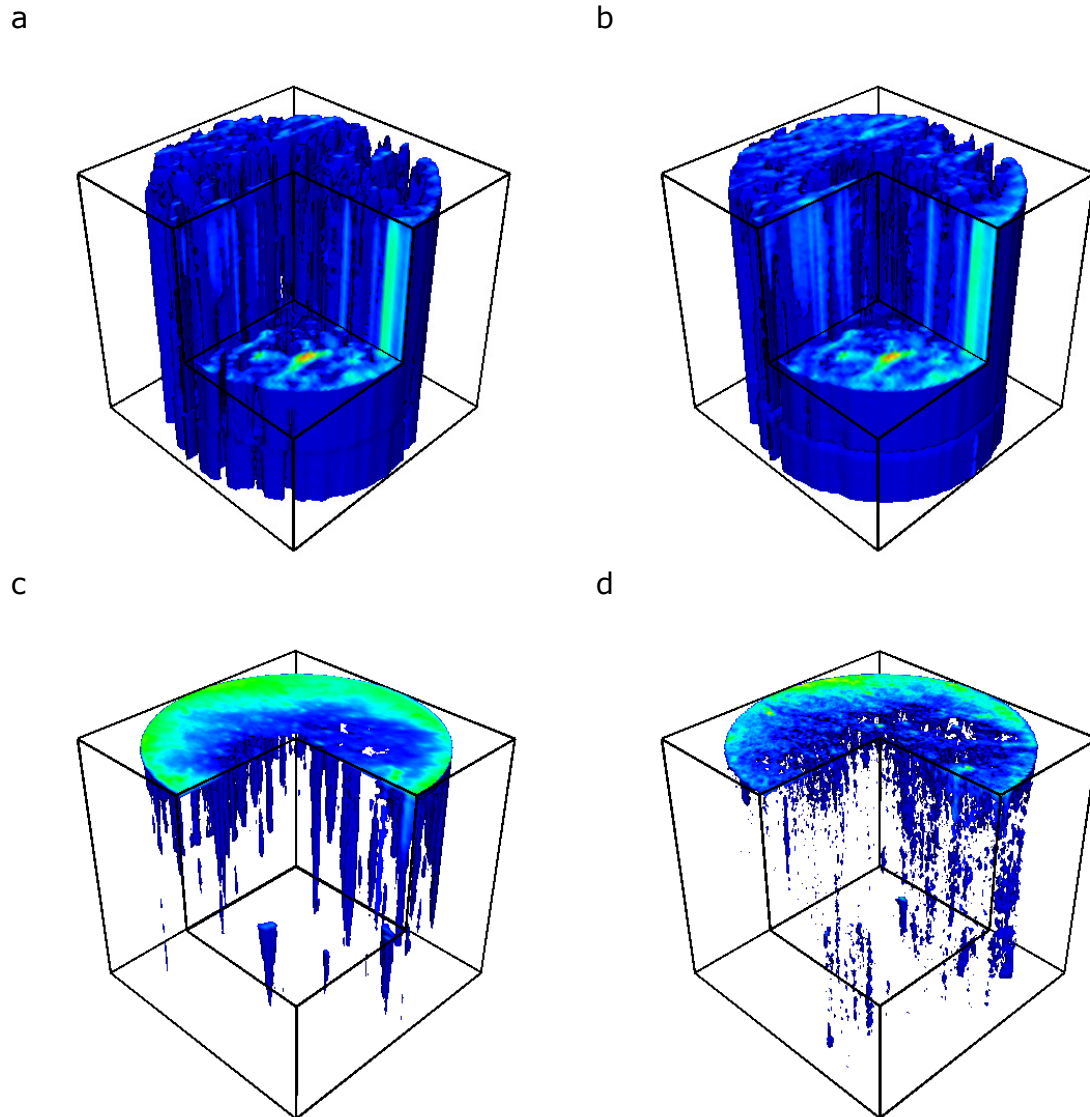
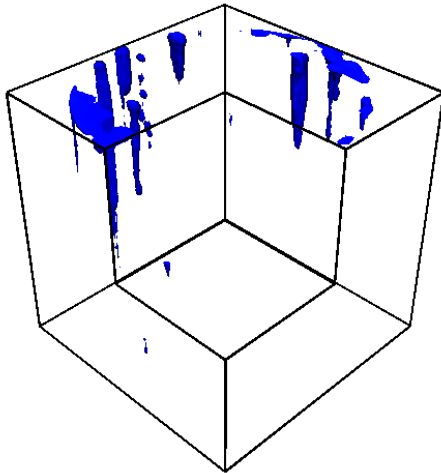


Abb. 68: 3D-SIMS-Darstellung mit Cs^+ -Primärionen der Probe V-40Ti mit den Elementen ^{51}V (a) ^{48}Ti (b) ^{16}O (c) ^{34}S (d).
Abmessung der Kuben: $x/y = 150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$; $z = 10 \mu\text{m}$

An reinem Vanadium (Abb. 69) kann in den 3D-SIMS-Darstellungen der Elemente ^{16}O und ^{34}S der Befund, aus den AES-Analysen, dass an der Oberfläche nur geringe Anteile von Sauerstoff detektierbar sind, bestätigt werden. Auch an dieser Probe stehen Sauerstoff und Schwefel in räumlicher Nähe. Titan bildet dagegen eine fast geschlossene Oxidschicht aus (Abb. 70).

a



b

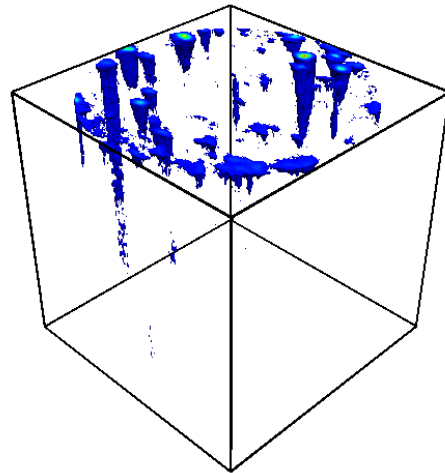
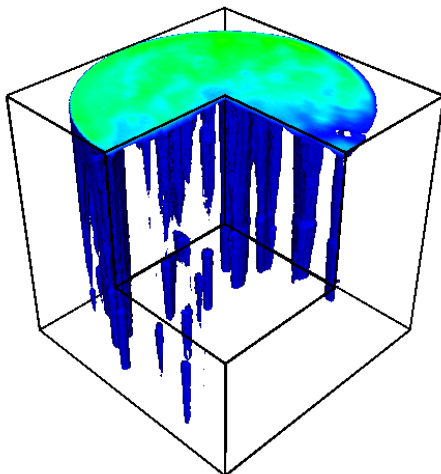


Abb. 69: 3D-SIMS-Darstellung mit Cs^+ -Primärionen von Vanadium mit den Elementen ^{16}O (a) ^{34}S (b). Abmessung der Kuben: $x/y = 150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$; $z = 10\ \mu\text{m}$

a



b

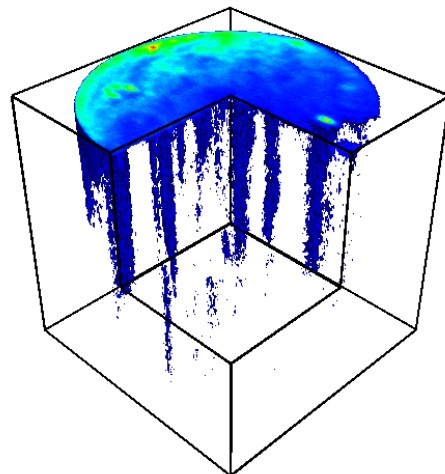


Abb. 70: 3D-SIMS-Darstellung mit Cs^+ -Primärionen von Titan mit den Elementen ^{16}O (a) ^{34}S (b). Abmessung der Kuben: $x/y = 150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$; $z = 10\ \mu\text{m}$

5.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) im non-contact mode soll die Veränderung der Morphologie der Metalloberflächen durch die Oxidation visuell dargestellt werden. Die ersten vier 3D-Darstellungen in Abb. 71 zeigen die Legierung V-49Nb-4Ti und reines Niob, Titan sowie Vanadium im Ausgangszustand, also die mit Nassschleifpapier (SiC 4.000) geschliffen und in Ethanol gereinigten Proben. In allen vier Bildern können deutlich die Kratzer, verursacht durch das Schleifpapier, dargestellt werden.

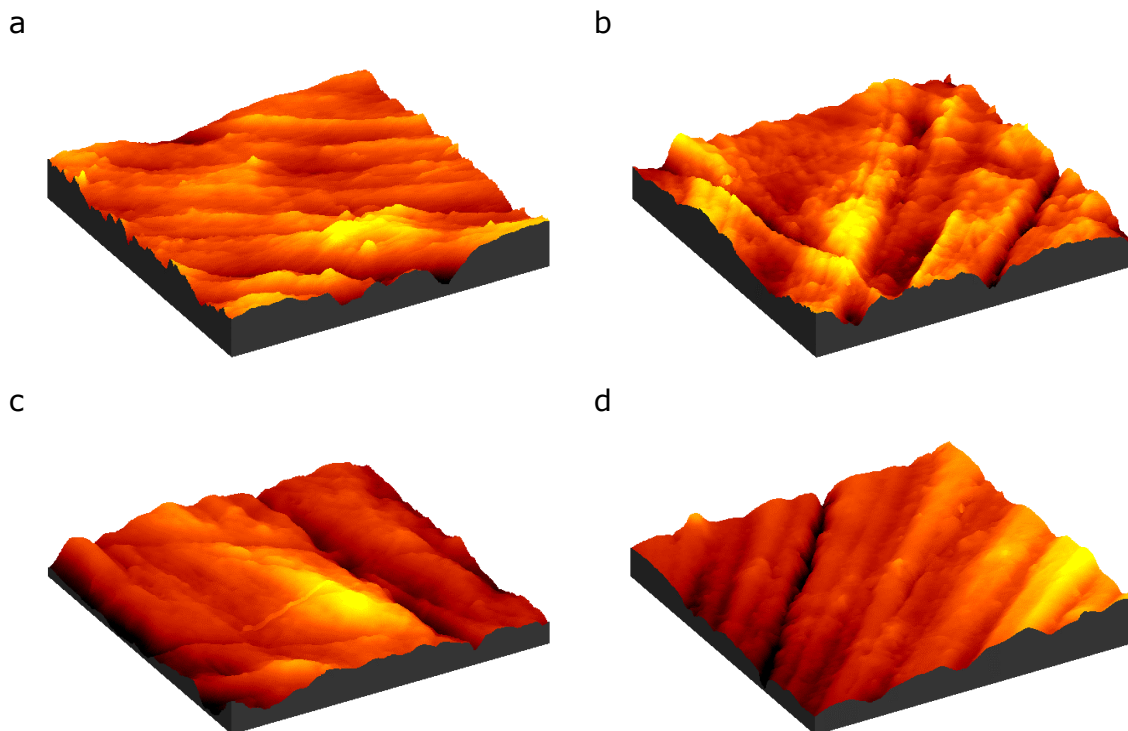


Abb. 71: 3D-AFM-Plots der Proben V-49Nb-4Ti (a, $z=26,2$ nm), Nb (b, $z=52,6$ nm), Ti (c, $z=69,2$ nm) und V (d, $z=103$ nm) im unbehandelten Zustand
Abmessung: $x/y = 4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$

Nach elektrochemischer Oxidation für $t = 60$ s bei $+1,75$ V in 50%iger H_2SO_4 zeigen sich deutliche Unterschiede in der Oberflächenstruktur (Abb. 72). Während an Niob (b) kaum eine Veränderung festgestellt werden kann, bildet sich auf Titan (c) eine dünne (amorphe) Oxidschicht aus. Reines Vanadium (d) zeigt die auch in den REM-Aufnahmen (z. B. Abb. 114) gefundene Lochkorrosion. Auf der Legierung V-49Nb-4Ti (a) wächst die Oxidschicht sehr homogen mit wesentlich verringertem Lochfraß gegenüber reinem Vanadium auf. Dies könnte auf ein Verhalten ähnlich der Legierung Cu_3Au in $c = 0,1$ mol/L Schwefelsäure hindeuten, welche nach F. U. Renner et al. [171] zuerst durch eine Passivschicht aus beiden Legierungselementen geschützt wird. Aus dieser Oxidschicht wird bei höheren elektrochemischen Potentialen das unedlere Kup-

fer herausgelöst und auf der Oberfläche bilden sich Goldpartikel. Bei der Legierung V-49Nb-4Ti sollte diese Entlegung (Entnetzung) in einem Korrodieren von Vanadium und dem als Gerüst zurückbleibenden Niob und/oder Titan bestehen. Niob wird wie auch die XPS-Analysen bestätigen an der Oberfläche angereichert. Durch die entstehenden Lücken im Gerüst kann wiederum Elektrolyt eindringen und für ein stetiges Fortschreiten der Korrosion sorgen. Das Eindringen von Schwefelsäure in das Probenmaterial konnte durch die SIMS Messungen bestätigt werden.

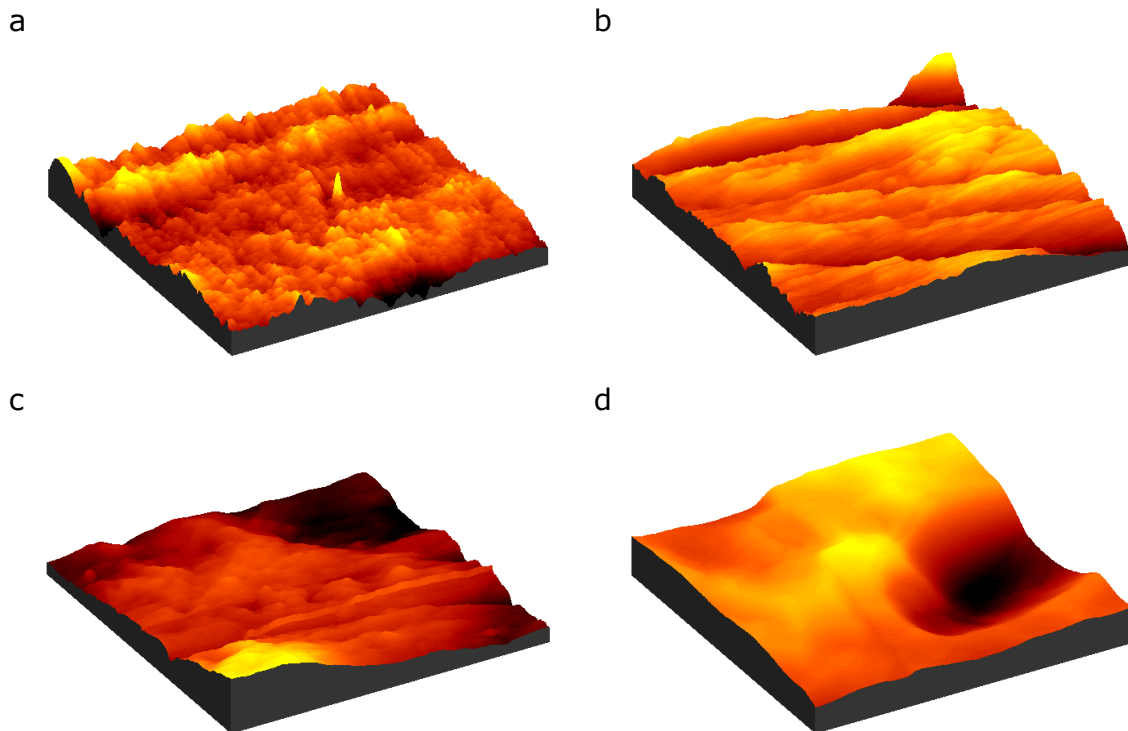


Abb. 72: 3D-AFM-Plots der Proben V-49Nb-4Ti (a, $z=10,8$ nm), Nb (b, $z=59,3$ nm), Ti (c, $z=74,8$ nm) und V (d, $z=379$ nm) nach Oxidation für $t=60$ s in 50 %iger Schwefelsäure, Abmessung: $x/y = 4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$

An reinem Vanadium (Abb. 73) zeigt sich schon nach einer Oxidationszeit von 10 s (b) in Schwefelsäure ein deutlicher Angriff der Oberfläche. Die einsetzende Lochkorrosion verstärkt sich bis 60 s (d) kontinuierlich.

Versuche zur Darstellung des Korrosionsprozesses in-situ durch die Rastertunnelmikroskopie (STM) mit isolierten Wolframspitzen führten nur zu undeutlichen Aufnahmen, die hier nicht präsentiert werden.

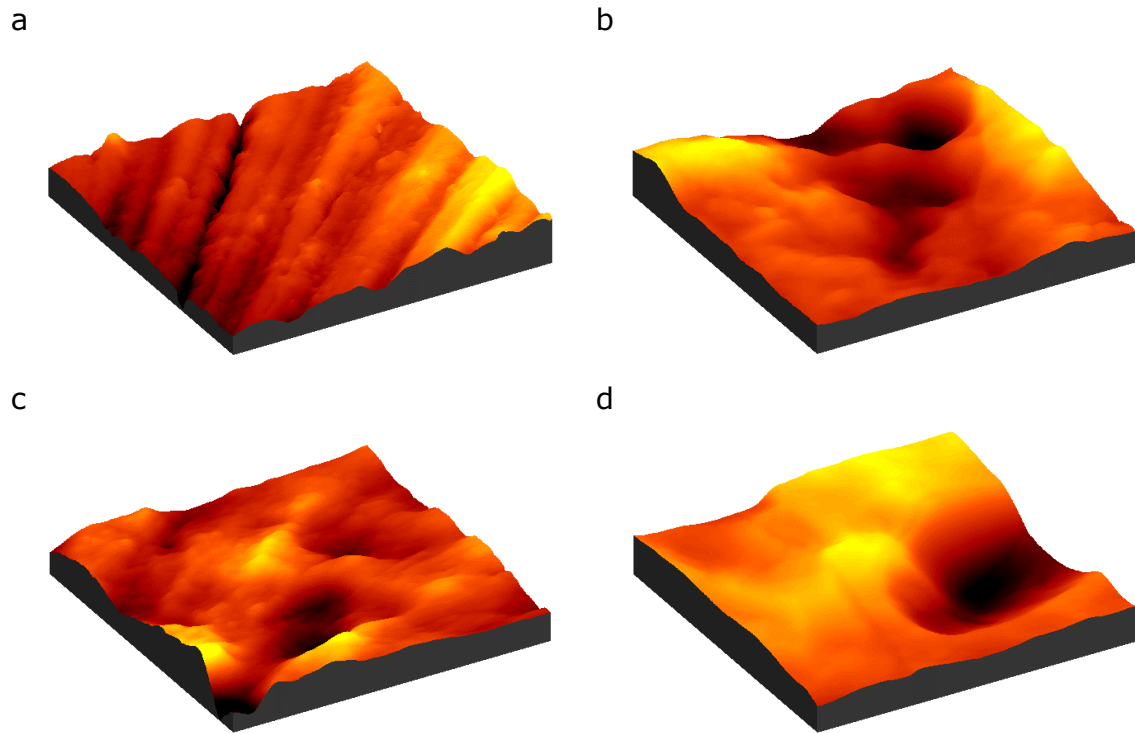


Abb. 73: 3D-AFM-Plots der Probe Vanadium nach Oxidation in 50 %iger Schwefelsäure; unbehandelt (a, $z=103$ nm), $t=10$ s (b, $z=218$ nm), $t=30$ s (c, $z=90,9$ nm) und $t=60$ s (d, $z=379$ nm); Abmessung: $x/y = 4\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ }\mu\text{m}$

5.3 Elektronische Eigenschaften der Oxidschichten

5.3.1 Photostrommessungen

Die durchgeführten Photostrommessungen dienen zur Ermittlung der Bandlücke E_g und des Flachbandpotentials U_{fb} der oberflächlich oxidierten Materialien. Für Vanadium und die Legierung V-10Ti konnten mit dem verwendeten Messsystem auf Grund der zu hohen Stromdichten im mA-Bereich nach Anlegen der Messspannung von $E = 1 \text{ V vs. SCE}$ keine Photostrommessungen durchgeführt werden.

Der ermittelte anodische Photostrom am System Ti/TiO_2 für einen Wellenlängenbereich von $\lambda = 200 \text{ nm}$ bis 1.000 nm ist in Abb. 74 dargestellt. Der Photostrom j_{ph} durchläuft bei $\lambda = 300 \text{ nm}$ ein Maximum von $j_{ph} = 21,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und fällt bis $\lambda = 400 \text{ nm}$ wieder auf einen Wert um Null ab.

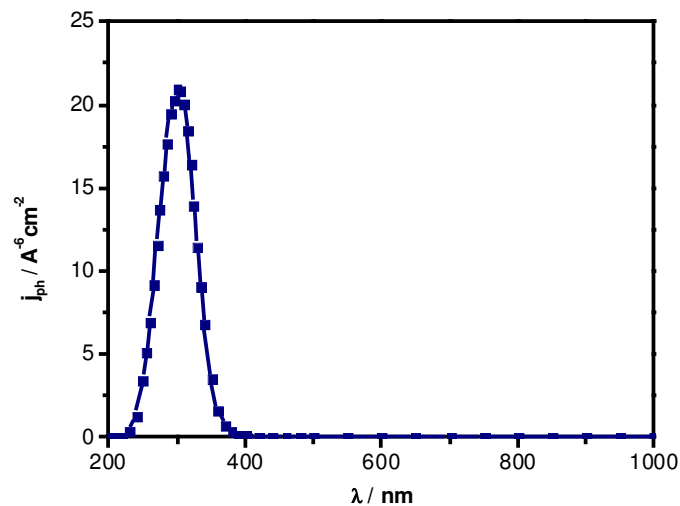


Abb. 74: Photostrom gegen die Wellenlänge λ des eingestrahlten Lichtes an Titan bei $E = 1 \text{ V vs. SCE}$

Zur weiteren Auswertung erfolgte die Umrechnung der Lichtwellenlänge λ in die Energiewerte $h\nu$ [eV] nach (Gl. 87) und in Übereinstimmung im dem Butler-Gärtner-Modell (Gl. 65) für den indirekten Elektronenübergang die Berechnung von $j_{ph}h\nu^{1/2}$.

$$\text{eV} = \frac{1240}{\text{nm}} \quad (\text{Gl. 87})$$

Die dadurch erhaltene Darstellung (Abb. 75) ermöglicht es, die Breite der Bandlücke in Elektronenvolt für Titan und mit Abb. 76 auch für die Legierungen zu bestimmen.

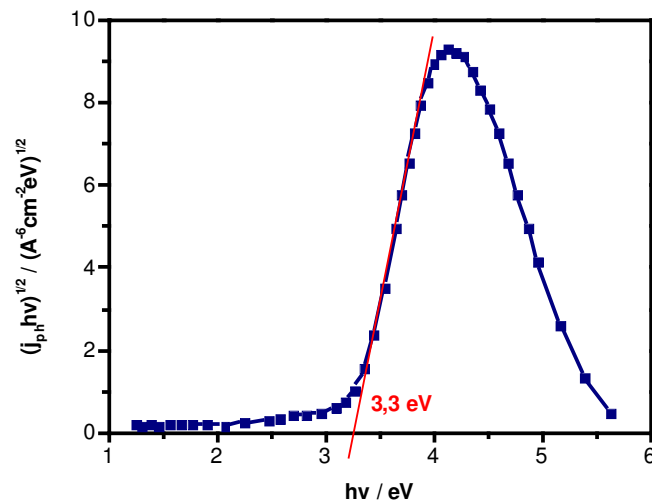


Abb. 75: Photostrom gegen die Energie $h\nu$ des eingestrahltten Lichtes an Titan und Gerade (rot) zur grafischen Ermittlung der Bandlücke E_g

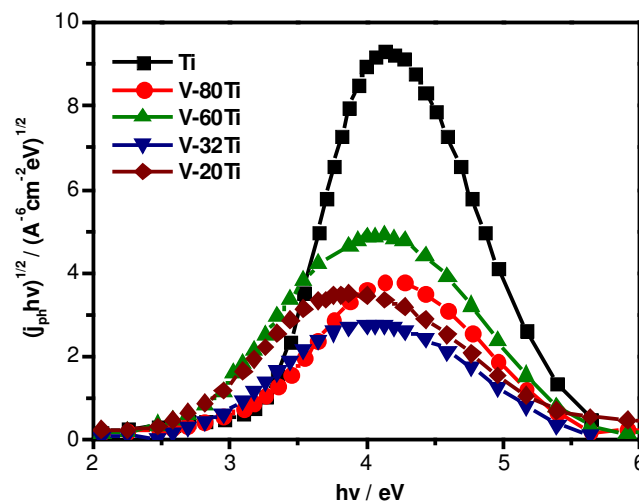


Abb. 76: Photostrom gegen die Energie $h\nu$ des eingestrahltten Lichtes für alle untersuchten Proben bei $E = 1$ V vs. SCE

Die nachgewiesene Breite der Bandlücke für Titan liegt mit $E_g = 3,3$ eV im Bereich der Literaturwerte (Tab. 5) und nimmt mit zunehmenden Anteil von Vanadium ab (Abb. 77). Zum Vergleich ist der Literaturwert für Vanadium(V)-oxid angegeben, der sich gut in die Messreihe einordnet. Alle untersuchten Materialien bzw. deren Oxidschichten zeigen einen anodischen Photostrom und sind dementsprechend Halbleiter vom n-Typ. Die Ursache des Verhaltens als Halbleiter ist auf Sauerstoffleerstellen zurückzuführen. Eine kleinere Bandlücke, wie sie Vanadium aufweist, ermöglicht schon bei geringeren Energien ein

Auffüllen des Leitungsbandes mit Elektronen und damit eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Materials.

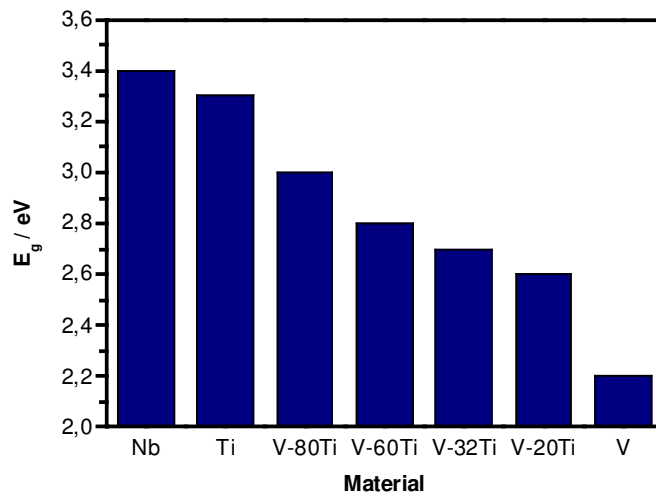


Abb. 77: Grafisch ermittelte Bandlücke der untersuchten Proben. Zum Vergleich sind für Vanadium nach [64] und Niob nach [52] die Literaturwerte angegeben.

Stellt man die Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes auf den Wert ein, bei welchen der Photostrom sein Maximum hat, also $\lambda = 300$ nm ($E = 4,13$ eV), kann über eine schrittweise Änderung des angelegten Potentials das Flachbandpotential U_{fb} ermittelt werden. Dazu wird das Potential beim Minimum des Photostroms für jedes Material aus den Messwerten in Abb. 78 bestimmt.

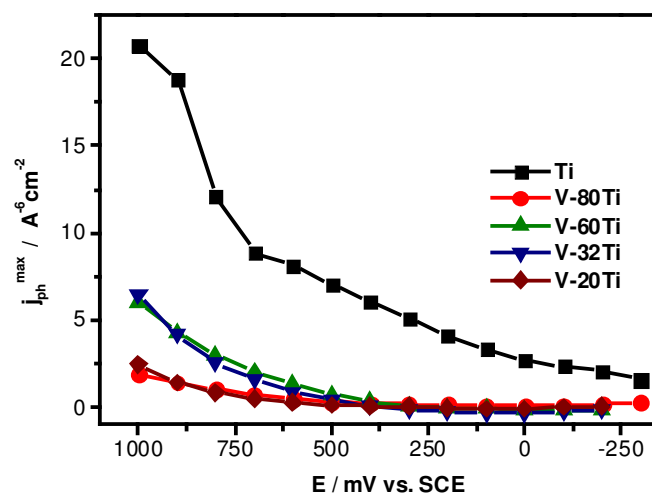


Abb. 78: Potentialscan für alle Proben bei einer konstanten Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes von $\lambda = 300$ nm

Die erhaltenen Werte für das Flachbandpotential U_{fb} sind in Abb. 79 dargestellt und werden im Kapitel zu den Kapazitätsmessungen mit diskutiert.

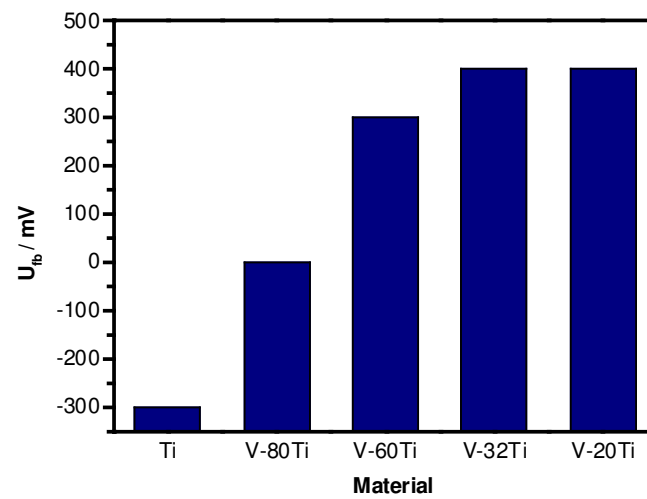


Abb. 79: Flachbandpotential U_{fb} der untersuchten Proben

5.3.2 Kapazitätsmessungen – Mott-Schottky-Plots

Zur Ermittlung der Raumladungskapazität der halbleitenden Oxidschichten wurden Impedanz-Messungen in einer wasserfreien Acetonitril-Lösung durchgeführt. Als Leitsalz diente Lithiumperchlorat. Die wasserfreie, organische Lösung sollte eine Veränderung der Proben während der Untersuchungen verhindern.

Die eigentlichen Messungen der Kapazität sollten bei einer festen Frequenz durchgeführt werden. Dazu wurden zuerst Impedanz-Spektren an elektrochemisch oxidierten Titanproben bei Potentialen von -800 mV bis +800 mV durchgeführt, um eine geeignete Frequenz für die weiteren Untersuchungen zu ermitteln (Abb. 80).

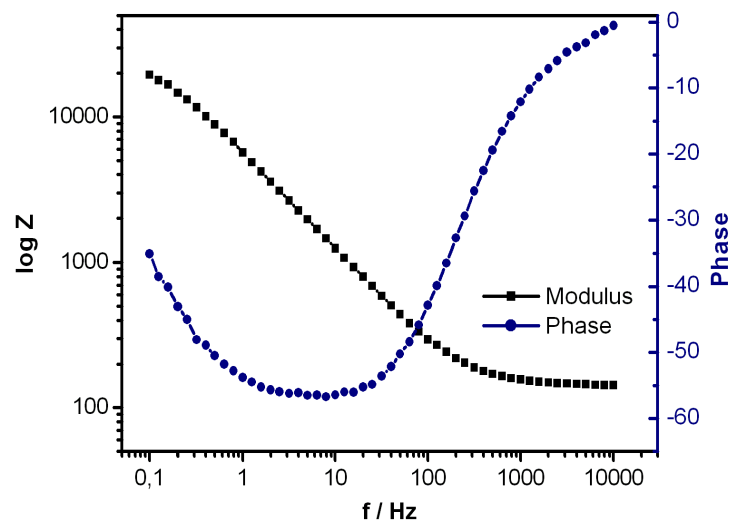


Abb. 80: Bode-Plot der bei 10 V in 50 %iger H_2SO_4 oxidierten Titan-Probe in wasserfreien Acetonitril mit 0,1 mol/L LiClO_4 als Leitsalz

Die Abb. 80 zeigt, dass für das System Titan/Titanoxid ein Verlauf des Modulus und des Phasenwinkels ermittelt werden konnte, der in erster Näherung einem RC-Glied mit einem in Reihe geschalteten Widerstand entspricht.

Für dieses System wurde anschließend bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen die Kapazität ermittelt und durch Umrechnung in die Mott-Schottky-Darstellung ($1/C^2$ vs. E) überführt. Die in Abb. 81 dargestellten reziproken quadratischen Kapazitäten über dem Potential zeigen alle einen positiven Anstieg, was einen Halbleiter vom n-Typ charakterisiert. Auf Grund der Linearität wurde die Frequenz $f = 158$ Hz für die weiteren Studien ausgewählt. Von jeder zu untersuchenden Probe wurde bei dieser Frequenz die Kapazität in Abhängigkeit vom angelegten Potential E (-300 mV bis + 800 mV in 100 mV Schritten) ermittelt und anschließend als Mott-Schottky-Plot dargestellt.

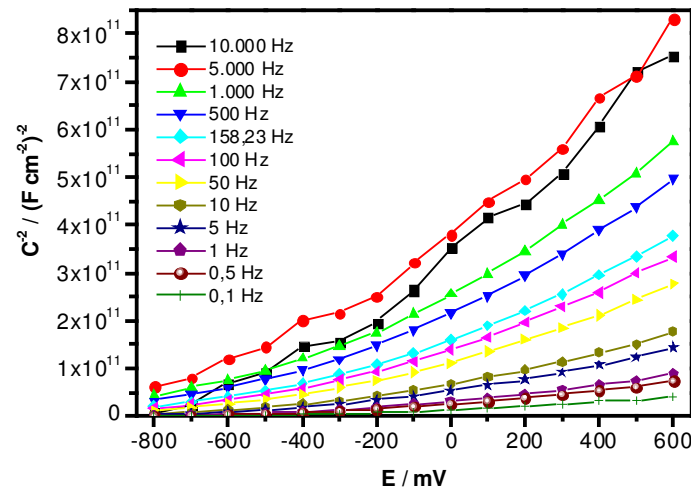


Abb. 81: Mott-Schottky Auftragung der gemessenen Kapazitäten einer oxidierten Titan-Elektrode bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen

In Abb. 82 ist die gemessene Kapazität bei einer Anregungsfrequenz von $f = 158 \text{ Hz}$ dargestellt. Diese liegt im μF -Bereich und nimmt für Titan, wie für alle untersuchten Proben, mit positiver werdendem Potential ab.

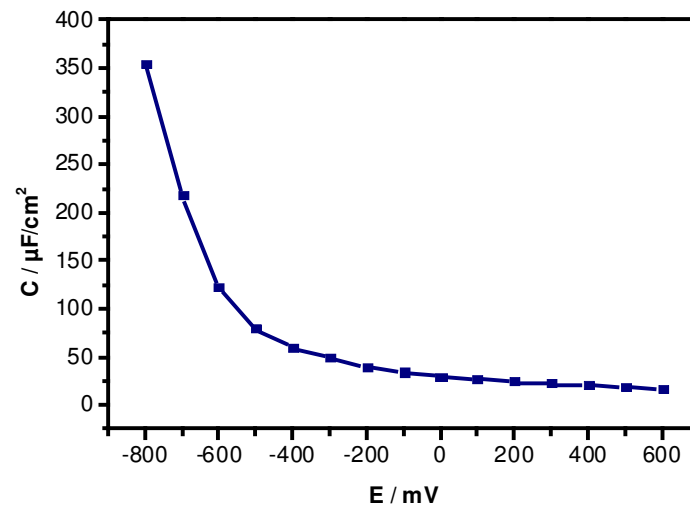


Abb. 82: Kapazität der oxidierten Titan-Elektrode für eine Anregungsfrequenz von $f = 158 \text{ Hz}$

Die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen sind für die oxidierte Vanadium- (Abb. 83) und Titanprobe (Abb. 84) für verschiedene Potentiale zur Erzeugung der Oxidschicht ermittelt worden. Beide Systeme zeigen bei anodischer Polarisation einen linearen Verlauf, aus dem das Flachbandpotential, die Dotierdichte und die Breite der Raumladungszone bestimmt werden konnten.

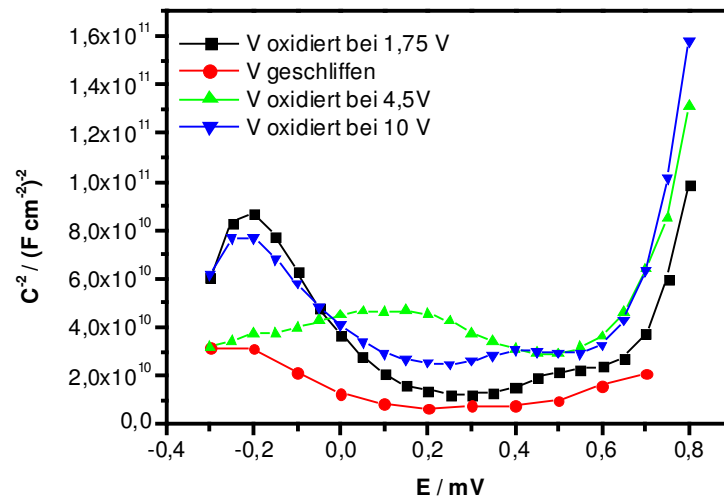


Abb. 83: Mott-Schottky-Plot einer oxidierten Vanadium-Elektrode bei unterschiedlicher Vorbehandlung

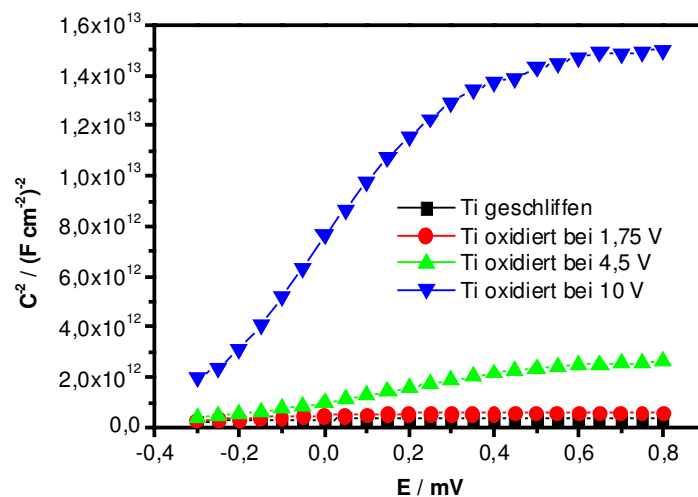


Abb. 84: Mott-Schottky-Plot einer oxidierten Titan-Elektrode bei unterschiedlicher Vorbehandlung

Das graphisch ermittelte Flachbandpotential für Vanadium, Titan und Legierungen ist in Abb. 85 dargestellt. Mit steigendem Vanadiumgehalt verschiebt sich das Flachbandpotential und damit die Unterkante des Leitungsbandes zu positiveren Potentialen. Die hauptsächlich an Titan auftretenden Unterschiede

zwischen den durch Photostrommessungen (Abb. 79) und Kapazitätsmessungen ermittelten Messwerten können auf den Einfluss des Lichtes zurückgeführt werden. Die Kapazitätsmessungen fanden in dunkler Umgebung statt.

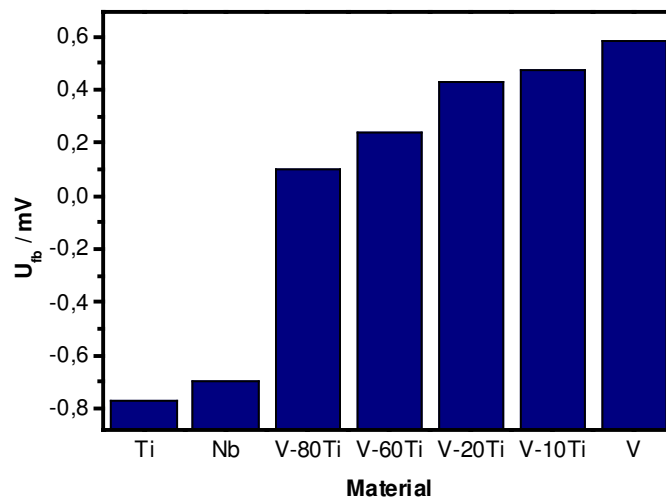


Abb. 85: Ermittelte Flachbandpotentiale der Proben Titan, Vanadium und einiger Legierungen nach Oxidation bei 1,75 V und der Literaturwert für Niob nach Biaggio et al. [97]

Bei der Oxidation von Vanadium in wasserstoffperoxidhaltigen Lösungen gibt die Vanadium-Elektrode Elektronen ab und Wasserstoffperoxid wird unter Elektronenaufnahme reduziert. Da ein Elektronenaustausch an der Phasengrenze n-Halbleiter/Elektrolyt nach H. Gerischer [57] vorzugsweise über das Leitungsband stattfindet und das Potential der Reduktion von H_2O_2 mit $E = +1,78$ V angegeben wird, bedeutet im Falle des Vanadiums eine Verschiebung des Leitungsbandes in positive Richtung eine Annäherung an das Redoxpotential von Wasserstoffperoxid und eine Absenkung der Barrierenhöhe. Die Leitungsbandreaktion würde einer Übertragung von Elektronen vom Leitungsband des Halbleiters zum Redoxsystem und einer kathodischen Teilstromdichte j_c^- entsprechen. Eine exakte Zuordnung des Leitungsmechanismus ist durch die in einer elektrochemisch erzeugten Oxidschicht immer vorhandenen Störstellen und die damit einher gehende Ausbildung weiterer Energieniveaus, auch im Bereich der Bandlücke, nicht möglich.

Die berechnete Dotierungsdichte N_D (Abb. 86) zeigt, dass ein geringer Anteil von Titan in der Legierung die Anzahl der Donatoren (bedingt durch Sauerstoffleerstellen) im Gegensatz zum reinen Vanadium vergrößert und damit zu einer Erhöhung der freien Ladungsträger beiträgt. Die Ausdehnung der Raumladungszone (Abb. 87), die beim Kontakt Halbleiter/Elektrolyt der Ausdehnung der Bandverbiegung entspricht, verhält sich erwartungsgemäß umgekehrt der Dotierungsdichte. Ist ein Halbleiter höher dotiert wird der Ladungsunterschied

zwischen positiven und negativen Ladungen der Raumladungszone innerhalb einer kürzeren Strecke ausgeglichen.

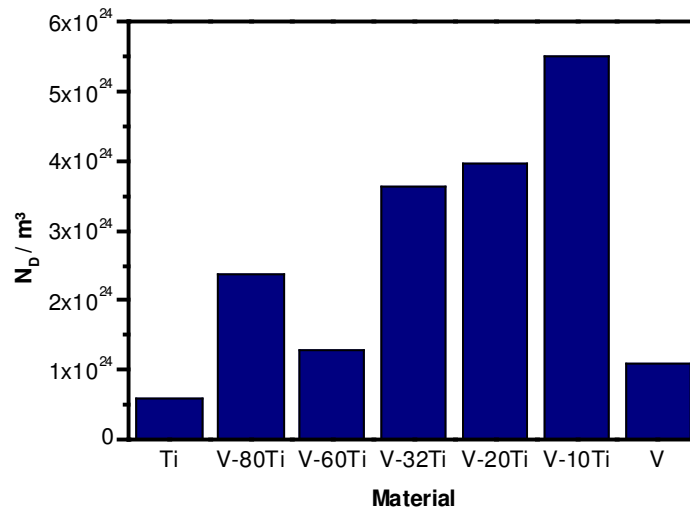


Abb. 86: Dotierungsdichte von Titan, Vanadium und Legierungen nach Oxidation bei $E = 1,75 \text{ V}$

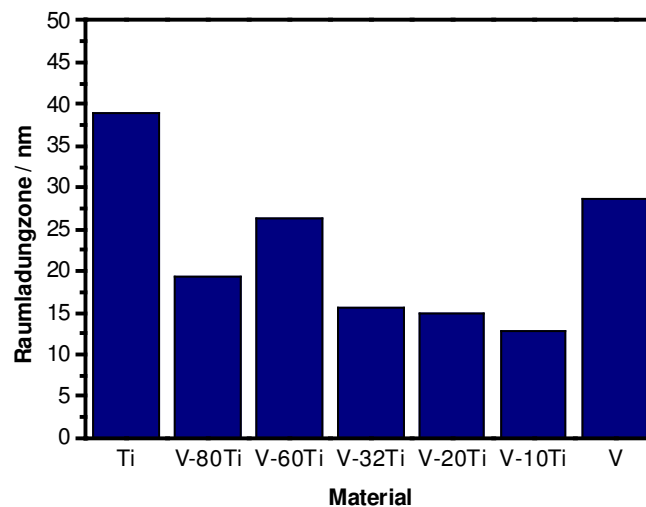


Abb. 87: Ausdehnung der Raumladungszone an Titan, Vanadium und Legierungen nach Oxidation bei $E = 1,75 \text{ V}$

Kombiniert man die Messwerte für die Leitungsbandkante und die Bandlücke ähnlich einer Darstellung in Abb. 9 können die Halbleitereigenschaften der drei Legierungsbestandteile in V-49Nb-4Ti und deren Einordnung in die Energieskalen noch einmal übersichtlich dargestellt werden (Abb. 88).

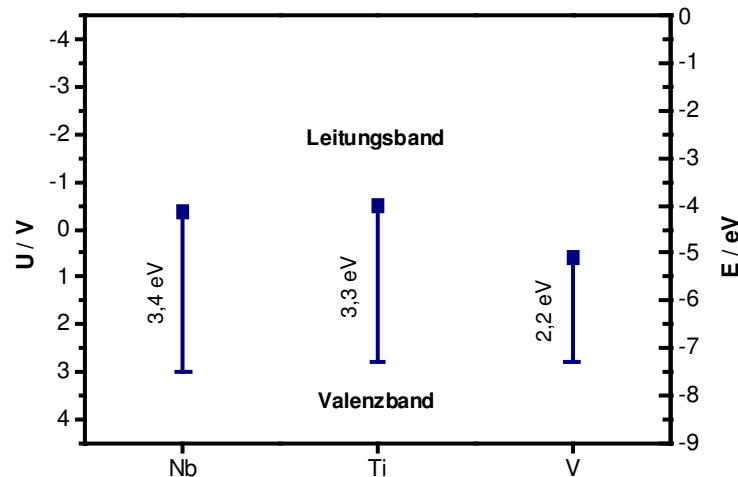


Abb. 88: Werte und Position der Leitungs- und Valenzbänder von Niob, Titan und Vanadium

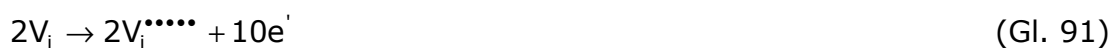
Die Dotierung ist bei Oxidschichten mit n-Typ Halbleitereigenschaften auf Sauerstoffleerstellen im Anionengitter zurückzuführen, welche sich direkt beim Aufbau der Oxidschichten durch Fehlordnungen bilden können. Nach der Nomenklatur von F. A. Kröger und H. J. Vink zur Defektchemie [172] kann dieser Sauerstoffausbau mit (Gl. 88) ausgedrückt werden.



Die Leerstelle muss zur Wahrung der Elektroneutralität zweifach positiv sein und es werden entsprechend zwei Elektronen in ein Zwischenband bzw. ins Leitungsband nach (Gl. 89) abgegeben.



Die für den Sprungmechanismus notwendigen Kationen auf Zwischengitterplätzen sind Frenkel-Fehler und bilden sich z. B. für Vanadium(V)-oxid nach (Gl. 90), wobei in diesem Fall für eine Leerstelle nicht das übliche Symbol V für Vacancy sondern L für Leerstelle zur Unterscheidung vom chemischen Symbol für Vanadium verwendet wird. Die zurückbleibenden zwei Kationen-leerstellen V_i sind fünffach positiv und es werden zehn Elektronen frei (Gl. 91).



Für die Defektbildung von Niob-Kationen auf Zwischengitterplätzen im Niob(V)-oxid gelten die gleichen Reaktionsgleichungen. Das vierwertige Titanion geht nach (Gl. 92) auf einen Zwischengitterplatz und es werden vier Elektronen frei (Gl. 93).



5.4 Kinetik der Oxidschichtbildung

Zur Ermittlung der Kinetik der Oxidschichtbildung der untersuchten Metalle und Legierungen wurden zwei Lösungen aus $c = 0,5 \text{ mol/L}$ Schwefelsäure eingesetzt, wobei eine zusätzlich $\beta = 5 \text{ g/L}$ Wasserstoffperoxid ($c = 0,147 \text{ mol/L}$) enthielt. Als Referenzelektrode kam bei den durchgeführten potentiostatischen Stromtransientenmessungen eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) zum Einsatz. Zur Charakterisierung des grundlegenden elektrochemischen Verhaltens der Materialien wurden diese zu Beginn der Studien mittels linearer Voltammetrie untersucht. Das Resultat dieser Messungen zeigt Abb. 89 am Beispiel der Legierung V-49Nb-4Ti.

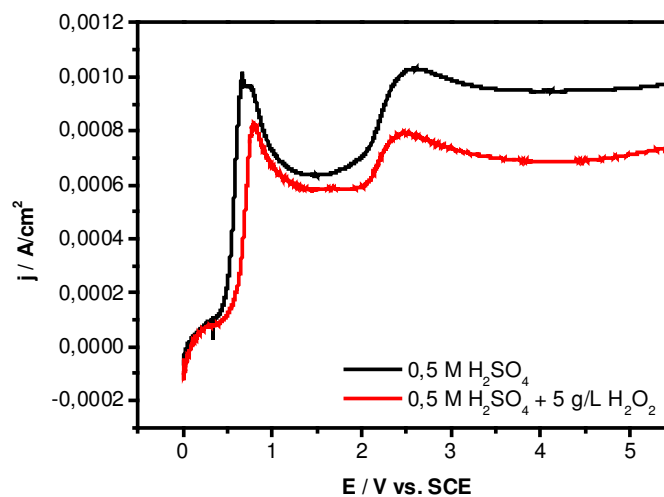


Abb. 89: Voltammogramm an einer Elektrode aus der Legierung V-49Nb-4Ti in $0,5 \text{ mol/L}$ Schwefelsäure und einer Mischung aus $0,5 \text{ mol/L}$ Schwefelsäure mit $5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei RT (Scangeschwindigkeit $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$)

Die Auswertung der Strom-Spannungs-Kurven für die Legierung V-49Nb-4Ti ergab die in Tab. 28 und Tab. 29 dargestellten Extremwerte. Die Legierung zeigt in beiden genauer untersuchten Lösungen zwei charakteristische Maxima und zwei Minima der Stromdichte. Die Absolutwerte der Stromdichte sind in der Lösung mit Wasserstoffperoxid etwas verringert. Zum Verlauf und zur Deutung der Messwerte gelten dieselben Aussagen, wie sie schon im Kapitel zu den allgemeinen elektrochemischen Untersuchungen angeführt wurden.

Tab. 28: Extrema der Legierung V-49Nb-4Ti in 0,5 mol/L H₂SO₄ aus Abb. 89

Lösung	Extrema	E / V	j / mA/cm ²
0,5 mol/L H ₂ SO ₄ pH = -0,72	1. Maximum	0,668	1,02
	1. Minimum	1,474	0,634
	2. Maximum	2,598	1,03
	2. Minimum	4,115	0,945

Tab. 29: Extrema der Legierung V-49Nb-4Ti in 0,5 mol/L H₂SO₄ + 5 g/L H₂O₂ aus Abb. 89

Lösung	Extrema	E / V	j / mA/cm ²
0,5 mol/L H ₂ SO ₄ + 5 g/L H ₂ O ₂ pH = -0,53	1. Maximum	0,788	0,83
	1. Minimum	1,447	0,579
	2. Maximum	2,507	0,79
	2. Minimum	4,177	0,684

Die grafisch ermittelten Korrosionspotentiale in Tab. 30 bis Tab. 32 für Vanadium, Titan, Niob und die Legierung V-49Nb-4Ti zeigen bis auf Niob eine Verschiebung zu positiveren Werten durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid (Tab. 32). Dies kann auf die erhöhte Oxidationskraft der Lösung zurückgeführt werden.

Tab. 30: Korrosionspotential von V, Ti, Nb und V-49Nb-4Ti in 0,5 mol/L H₂SO₄

Lösung	Probe	E _{Korrosion} / V
0,5 mol/L H ₂ SO ₄ pH = -0,72	Vanadium	0,013
	Titan	0,022
	Niob	0,062
	V-49Nb-4Ti	0,046

Tab. 31: Korrosionspotential von V, Ti, Nb und V-49Nb-4Ti in einer Mischung aus 0,5 mol/L H_2SO_4 + 5 g/L H_2O_2

Lösung	Probe	$E_{\text{Korrosion}} / \text{V}$
0,5 mol/L H_2SO_4 + 5 g/L H_2O_2 pH = -0,53	Vanadium	0,181
	Titan	0,065
	Niob	0,017
	V-49Nb-4Ti	0,145

Tab. 32: Differenz der Korrosionspotentiale aus Tab. 30 und Tab. 31

Probe	$\Delta E_{\text{Korrosion}} / \text{V}$
Vanadium	+0,168
Titan	+0,043
Niob	-0,045
V-49Nb-4Ti	+0,099

Die ermittelten Extremwerte dienten als Anhaltspunkt für die Festlegung der Oxidationspotentiale in den kinetischen Untersuchungen. Zu allen Materialien wurden die potentiostatischen Stromtransienten durch Messungen der Stromdichte über der Zeit für ein konstantes Potential aufgenommen. Die gezeigten Diagramme basieren hauptsächlich auf Messungen zwischen $t = 10^{-2} \text{ s}$ und $t = 600 \text{ s}$ in Schritten von 0,01 s. In der Summe führt dies zu 60.000 Messwertpaaren pro Potentialwert. Vor jeder Transientenmessung wurden die Proben mit Nassschleifpapier von alten Oxidschichten befreit, im Ultraschallbad in dest. Wasser gereinigt und durch einen kathodischen Spannungsimpuls von $E = -1,2 \text{ V}$ elektrochemisch gesäubert.

In Abb. 90 sind die Messergebnisse für die Legierung V-49Nb-4Ti für vier verschiedene Potentialwerte in der Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid-Lösung doppeltlogarithmisch dargestellt.

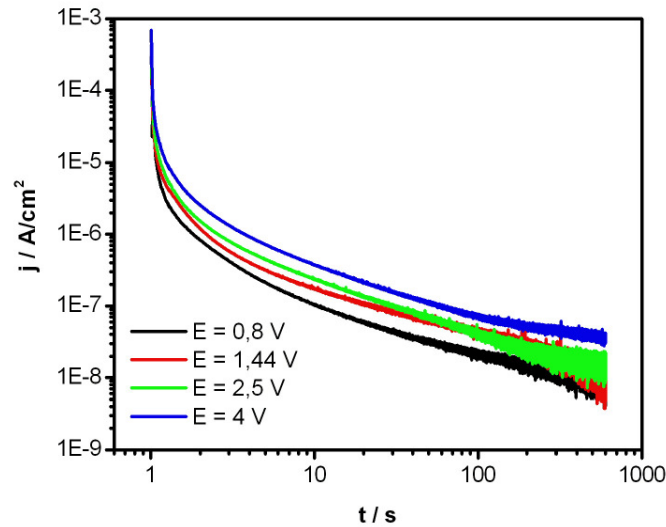


Abb. 90: Potentiostatische Stromtransienten an einer Elektrode aus der Legierung V-49Nb-4Ti in einer wässrigen Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei RT

Deutlich kann in der doppeltlogarithmischen Darstellung in Abb. 90 eine Gerade für alle vier angelegten Potentiale gezeigt werden. Der Anstieg n entspricht dem universellen Zeitgesetz aus den grundlegenden Betrachtungen dieser Arbeit.

$$i \approx t^n \quad (\text{Gl. 49})$$

Kurz nach dem Potentialsprung tritt bis zu einer Zeit von $t = 1 \text{ s}$ ein wachstumsunabhängiger Einschaltimpuls auf. Für reines Niob (Abb. 91) und Titan (Abb. 92) kann ein ähnliches Verhalten gefunden werden.

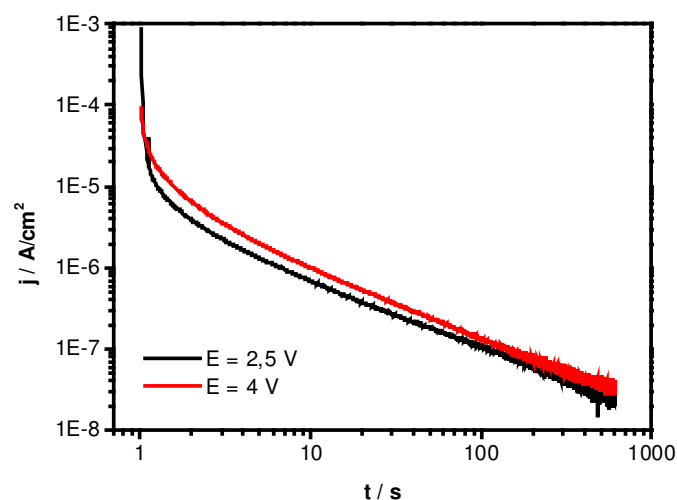


Abb. 91: Potentiostatische Stromtransienten an einer Elektrode aus Niob in einer wässrigen Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei RT

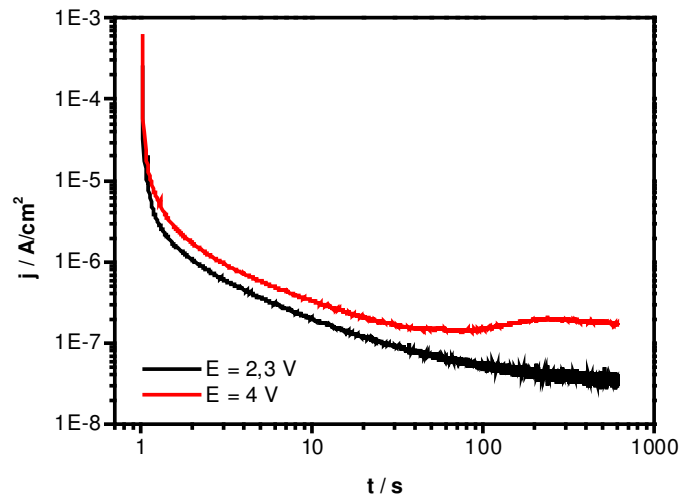


Abb. 92: Potentiostatische Stromtransienten an einer Elektrode aus Titan in einer wässrigen Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei RT

Der Stromtransient für reines Vanadium bei $E = +0,4 \text{ V}$ in Abb. 93 zeigt im Gegensatz zu den vorangegangenen Ergebnissen für Niob, Titan und die Legierung ein mindestens dreistufiges Verhalten. Im Zeitbereich $t = 1 \text{ s}$ bis $t = 10 \text{ s}$ sowie für Zeiten größer $t = 200 \text{ s}$ verläuft die Gerade mit einem Anstieg von $n_{1/2} \approx 0$. Von $t = 10 \text{ s}$ bis $t = 200 \text{ s}$ tritt ein Verhalten mit $n_3 = -0,35$ zu Tage.

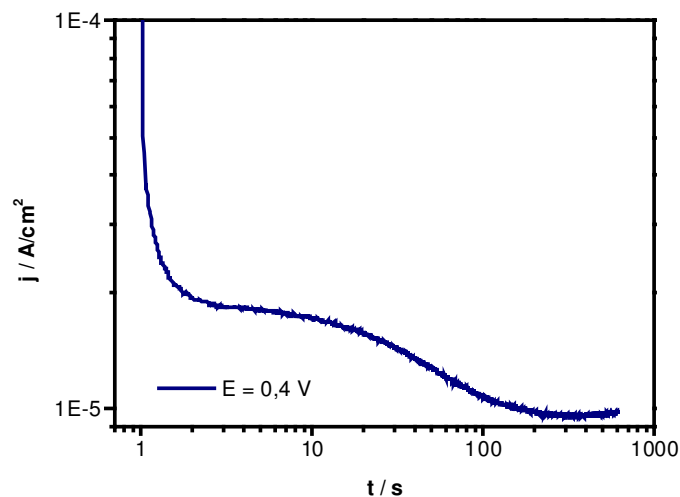


Abb. 93: Potentiostatischer Stromtransient an einer Elektrode aus Vanadium in einer wässrigen Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei $E = 0,4 \text{ V}$ und RT

Für ein Potential zur Erzeugung einer Oxidschicht von $E = +1,44 \text{ V}$ (Abb. 94) treten nach dem Übergang in die zweite Stufe ab $t = 170 \text{ s}$ Stromdurchschläge auf Grund lokal erhöhter Feldstärken auf.

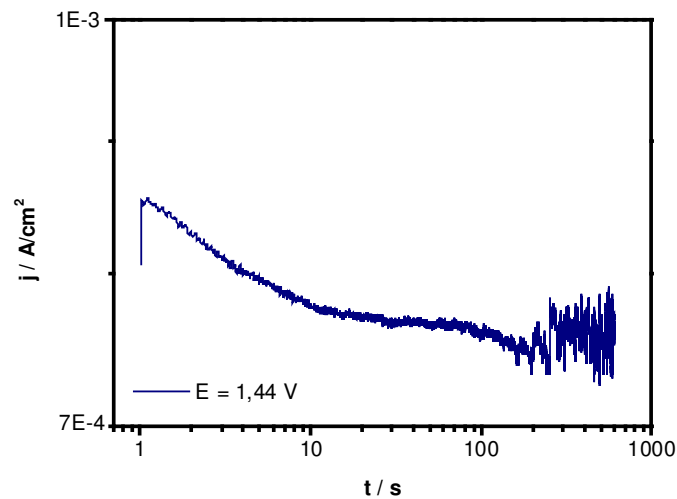


Abb. 94: Potentiostatischer Stromtransient an einer Elektrode aus Vanadium in einer wässrigen Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei $E = 1,44 \text{ V}$ und RT

Die Auswertung der ermittelten Stromtransienten hinsichtlich des Anstiegs n und des daraus resultierenden Wachstumsmechanismus ist in den Tab. 33 bis Tab. 36 für unterschiedliche Potentiale und die beiden Lösungen ausführlich dargelegt. Als Wachstumsmechanismen werden das Hochfeldmodell (HFM), Diffusionskontrolle und Korrosion gefunden.

Tab. 33: Auswertung der Stromtransienten in $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$

Probe	E / V	n		Mechanismus
Niob	0,5	-0,94		HFM
	2,5	-0,81		HFM
	4,0	-0,83		HFM
Titan	0,52	-0,88		HFM
	2,3	-0,74		Diffusion
	4,0	-0,77		HFM
Vanadium	0,4	n_1	-0,05	Korrosion
		n_2	-0,25	Diffusion
		n_3	-0,02	Korrosion
	1,44	n_1	-0,005	Korrosion
		n_2	-0,31	Diffusion

Tab. 34: Auswertung der Stromtransienten in $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und $\beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$

Probe	E / V	n		Mechanismus
V-49Nb-4Ti	0,4	-0,84		HFM
	0,5	-0,96		HFM
	0,8	-0,95		HFM
	1,44	-0,84		HFM
	2,3	-0,83		HFM
	2,5	-0,93		HFM
	4	-0,94		HFM

Tab. 35: Auswertung der Stromtransienten in $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

Probe	E / V	n		Mechanismus
Niob	0,65	-0,95		HFM
	2,6	-0,80		HFM
	4,0	-0,86		HFM
Titan	0,49	-0,63		HFM
	2,2	-0,45		Diffusion
	3	-0,37		Diffusion
Vanadium	0,4	n ₁	-0,083	Korrosion
		n ₂	-0,35	Diffusion
		n ₃	-0,098	Korrosion
	1,0	n ₁	-0,003	Korrosion
		n ₂	-0,04	Korrosion
	1,5		-0,038	Korrosion

Tab. 36: Auswertung der Stromtransienten in $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

Probe	E / V	n		Mechanismus
V-49Nb-4Ti	0,4	-0,89		HFM
	0,49	-0,83		HFM
	0,65	-0,99		HFM
	1,7	-0,72		Diffusion
	2,2	-0,71		Diffusion
	2,6	-0,94		HFM
	4	-0,57		Diffusion

Die Auswertung hinsichtlich des Wachstumsmechanismus zeigt, dass:

- auf Niob die Oxidschichtbildung generell mit dem Hochfeldmodell erklärt werden kann,
- auf Titan diffusionskontrollierte Prozesse und Wachstum nach dem Hochfeldmodell nachgewiesen werden können,
- auf Vanadium ein mindestens dreistufiger Prozess aus diffusionskontrolliertem Wachstum sowie vor- und nachgelagerter Korrosion durchlaufen wird,
- auf der Legierung V-49Nb-4Ti die Oxidschichtbildung in der wasserstoff-peroxidhaltigen Lösung immer und in der Lösung ohne H₂O₂ in vier von sieben Fällen nach dem vom Hochfeldmodell erklärt werden kann.

Die Dicke der gebildeten Oxidschichten d_{ox} kann mit dem Faraday-Gesetz aus der umgesetzten Ladung q während der Transientenmessungen berechnet werden. Mit dem Rauigkeitsfaktor r und der Dichte ρ folgt:

$$d_{\text{ox}} = \frac{q \cdot M}{z \cdot r \cdot F \cdot \rho} \quad (\text{Gl. 94})$$

Die Berechnung wurde mit den in Tab. 37 gezeigten Parametern durchgeführt. Für die Legierung V-49Nb-4Ti wurde mit dem stöchiometrischen Mittelwerten gerechnet. Die Ladungsmenge q wurde durch Integration der erhaltenen Messkurven erhalten.

Tab. 37: Parameter zur Berechnung der Oxidschichtdicke

Oxid	M / g/mol	z	r	ρ / g/cm ³
V₂O₅	181,88	5	0,9	4
TiO₂	79,86	4	0,9	3,9
Nb₂O₅	265,8	5	0,9	4,74
Mischoxid auf V-49Nb-4Ti	218,92	4,96	0,9	4,36

Die resultierende Schichtdicke d in nm folgt aus der Summe der Oxidschichtdicke d_0 zu Beginn der Messungen (Werte nach Tab. 4) und der durch die Oxidation erzeugten Oxidschicht d_{ox} .

Die berechneten Werte für die Legierung V-49Nb-4Ti bei unterschiedlichen Oxidationspotentialen E sind für die beiden Lösungen in den Diagrammen Abb. 95 und Abb. 96 dargestellt.

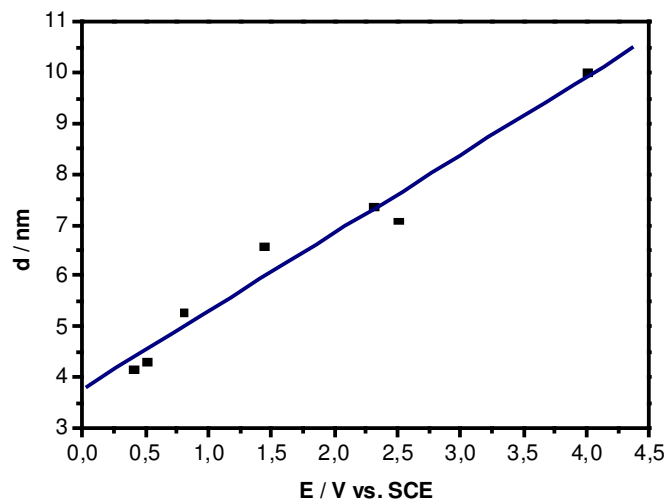


Abb. 95: Abhängigkeit der Oxidschichtdicke vom angelegten Potential der Legierung V-49Nb-4Ti in einer Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + \beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$

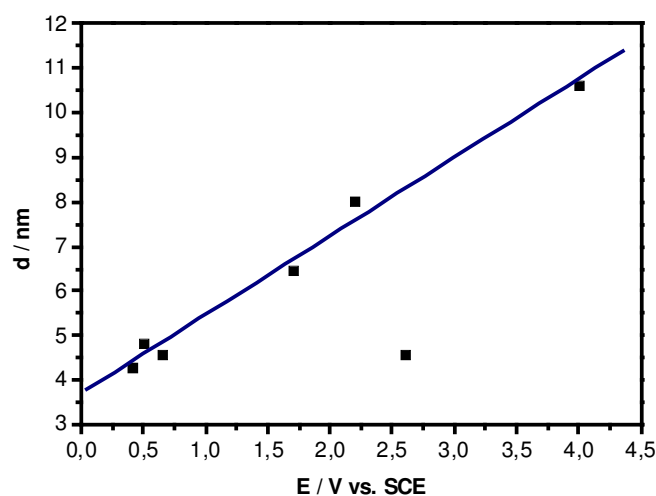


Abb. 96: Abhängigkeit der Oxidschichtdicke vom angelegten Potential der Legierung V-49Nb-4Ti in einer Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

In beiden Fällen, als auch für alle weiteren untersuchten Materialien, kann eine lineare Abhängigkeit der Oxidschichtdicke vom angelegten Potential gefunden werden. Der Anstieg der Messwerte ist gleich dem Schichtbildungsfaktor k in nm/V. Dieser ermittelte Schichtbildungsfaktor ist in den Tab. 38 und Tab. 39 im Vergleich zu Literaturwerten aufgeführt.

Tab. 38: Berechnete Schichtbildungsfaktoren k der Oxidschichten in einer Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + \beta = 5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ und Vergleich mit Literaturwerten

Probe	$k / \text{nm/V}$ diese Arbeit	$k / \text{nm/V}$ nach Lit. (Tab. 4)
Vanadium	45.242	6,5
Titan	1,5	1,4 bis 3,35
Niob	3	2,1 bis 3,7
V-49Nb-4Ti	1,5	--

Tab. 39: Berechnete Schichtbildungsfaktoren k der Oxidschichten in einer Lösung aus $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ und Vergleich mit Literaturwerten

Probe	$k / \text{nm/V}$ diese Arbeit	$k / \text{nm/V}$ nach Lit. (Tab. 4)
Vanadium	(68 mm)	6,5
Titan	1,8	1,4 bis 3,35
Niob	3,7	2,1 bis 3,7
V-49Nb-4Ti	1,8	--

Die in $0,5 \text{ mol/L}$ Schwefelsäure sowie der Schwefelsäure-Lösung mit Wasserstoffperoxid gefundenen Werte für den Schichtbildungsfaktor stimmen für Niob und Titan sehr gut mit den Literaturwerten überein. Der k -Wert nimmt in der wasserstoffperoxidhaltigen Lösung gegenüber reiner Schwefelsäure leicht ab. Die Legierung V-49Nb-4Ti ordnet sich mit $1,5 \text{ nm/V}$ bzw. $1,8 \text{ nm/V}$ in diese Größenordnung ein, wobei der Zuwachs der Oxidschichtdicke näher dem Messwert von reinem Titan ist. Der erhaltene Schichtbildungsfaktor für Vanadium liegt mit $45 \text{ } \mu\text{m/V}$ für die Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure-Lösung wesentlich höher und beträgt das ca. 7.000fache des Literaturwertes von $6,5 \text{ nm/V}$. Dieser wurde jedoch optisch in einer Lösung aus $0,02 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ für Potentiale von $E = 4,0$ bis 50 V ermittelt [105]. Der Messwert $6,8 \text{ cm/V}$ in $0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ wurde nur der Vollständigkeit halber in die Tabelle aufgenommen. Dieses Ergebnis für Vanadium kann nicht mit einer Oxidschichtbildung erklärt werden. Es ist von einer massiven Auflösung (Korrosion) und weiterer Nebenreaktionen auszugehen.

Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Messtemperatur wurde am Beispiel der Legierung V-49Nb-4Ti in einer $c = 0,5 \text{ mol/L}$ Schwefelsäure untersucht. Trägt man die Stromdichte der Transienten gegen die Temperatur in einer Arrhenius-Darstellung als $\log j$ vs. T^{-1} für einen Temperaturbereich von $\vartheta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ein konstantes Potential von $E = 3 \text{ V}$ sowie für $t = 200 \text{ s}$ auf, erhält man eine lineare Abhängigkeit, wie sie Abb. 97 zeigt.

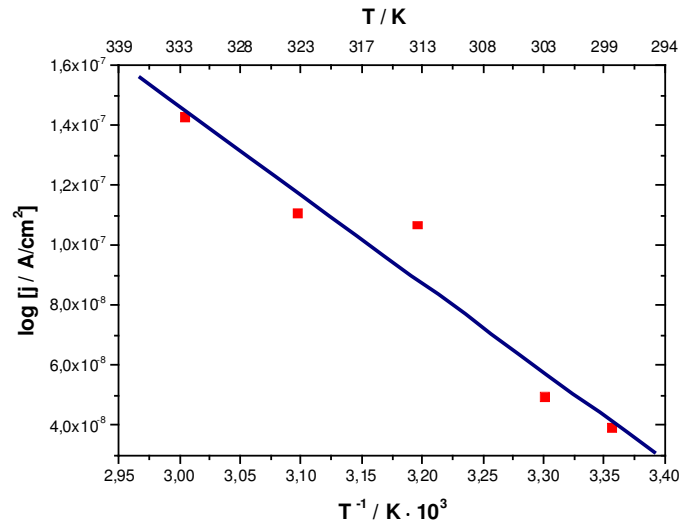


Abb. 97: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Stromdichte am Beispiel einer Elektrode aus der Legierung V-49Nb-4Ti in $c = 0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

Mit der Arrhenius-Gleichung (Gl. 46) und dem ermittelten Anstieg der Temperaturfunktion:

$$\frac{-E_a}{2,303 \cdot R} = -1.590 \quad (\text{Gl. 95})$$

kann die Aktivierungsenergie zu $E_a = 30,43 \text{ kJ/mol}$ (entspricht $0,32 \text{ eV}$) berechnet werden. Dieser Wert liegt in guter Näherung zu den Aktivierungsenergien nach Ameer [118] mit $38,1 \text{ kJ/mol}$ und nach Al-Kharafi et al. [119] mit $34,8 \text{ kJ/mol}$. Nach Armstrong et al. [173] charakterisiert dieser Wert für reines Vanadium, der kleiner als 40 kJ/mol ist, einen Ein-Elektronen-Prozess als geschwindigkeitsbestimmenden Ladungstransfer nach (Gl. 96) der mit dem schnelleren Prozess nach (Gl. 97) gekoppelt ist. Der ermittelte Werte der Aktivierungsenergie deutet ebenfalls auf einen Halbleiter hin.



5.5 Applikationsbeispiel – Elektrochemische-Sensorik

5.5.1 Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration in sauren Elektrolytlösungen

Ausgangspunkt für die Untersuchungen hinsichtlich dieser Applikation war die Feststellung, dass hochreines Vanadium in sauren Elektrolytlösungen ein Potential gegenüber einer Bezugselektrode zeigt, welches von der Konzentration an H_2O_2 abhängig ist. Dieses vorteilhafte Verhalten ist für einen Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L H_2O_2 in Abb. 98 und Abb. 99 dargestellt.

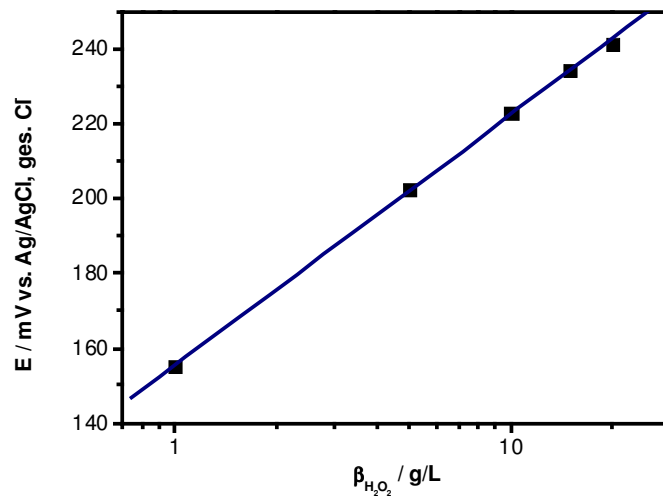


Abb. 98: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode vs. Ag/AgCl, ges. Cl^- -Bezugselektrode in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L bei $\text{pH} = 2$, $T = 293 \text{ K}$ in einer 5 %igen Na_2SO_4 -Lösung

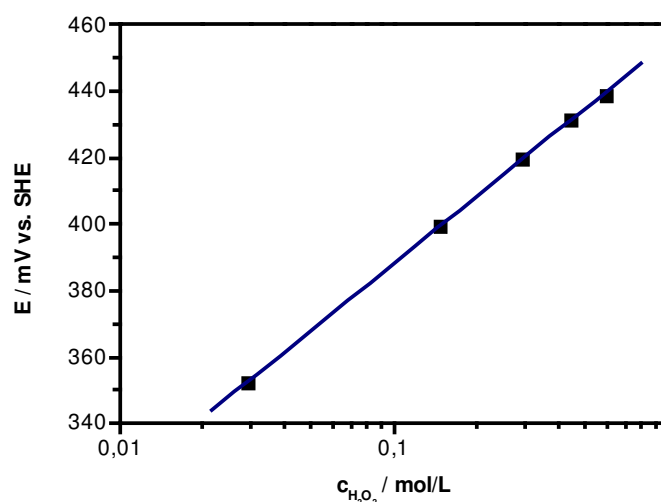


Abb. 99: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode vs. SHE in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $c = 0,0294 \text{ mol/L}$ bis $0,58799 \text{ mol/L}$ bei $\text{pH} = 2$, $T = 293 \text{ K}$ in einer 5 %igen Na_2SO_4 -Lösung

Durch lineare Regression folgt aus Abb. 99 eine logarithmische Abhängigkeit des Elektrodenpotentials E gegenüber der SHE von der Konzentration an Wasserstoffperoxid nach (Gl. 98):

$$E = 0,0669 \text{ V} \cdot \log c_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,4550 \text{ V} \quad (\text{Gl. 98})$$

mit einer Bestimmtheit von $R^2 = 0,99986$. Auf Grund der logarithmischen Abhängigkeit kann ein Verhalten nach der Nernstschen Gleichung angenommen werden. Diese kann demzufolge wie folgt formuliert werden:

$$E = 0,4550 \text{ V} + 0,0669 \text{ V} \cdot \log c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{Gl. 99})$$

mit $E^0 = 0,45498 \text{ V}$ und einem Anstieg $S = 0,06685 \text{ V/Dekade}$. Für die ausgetauschten Ladungen z folgt mit:

$$z = 2,30258 \cdot \frac{R \cdot T}{F \cdot S} \quad (\text{Gl. 100})$$

$z = 0,87$. Für $z = 1$ und $T = 293,15 \text{ K}$ würde die Steigung nach der Nernstschen Gleichung theoretisch $S = 0,0582 \text{ mV/Dekade}$ betragen.

In der Galvanotechnik und der Leiterplattenindustrie werden in einer Vielzahl von Prozessschritten schwefelsäurebasierende Ätzbäder eingesetzt. Die diesbezüglich bekanntesten Verfahrensschritte sind das Microcleaning beim so genannten Black-Hole-Verfahren zur Durchkontaktierung von Multilayer-Leiterplatten und das „Anätzen“ beim Leiterplattenaufbau. Typische Bäder werden bei $\vartheta = 39 \text{ °C}$ betrieben und bestehen aus 8,5 %iger Schwefelsäure und einem Gehalt an Wasserstoffperoxid von 20 bis 25 g/L. Zur Absicherung der Produktqualität sollte die Konzentration an H_2O_2 möglichst konstant gehalten werden. Durch Verschleppung sowie durch natürliche Umsetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff nimmt die Konzentration jedoch stetig ab. Bisher erfolgte die Konzentrationsbestimmung durch regelmäßige Titration mit Kaliumpermanganat- oder Cer(IV)-sulfat - Lösungen, was aber zwangsläufig zu Zeiten der Unter- oder Überdosierung führt.

Für eine derartige galvanotechnische Lösung zeigt Abb. 100 die Elektrodenfunktion für reines Vanadium, die ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der Massenkonzentration an Wasserstoffperoxid zeigt.

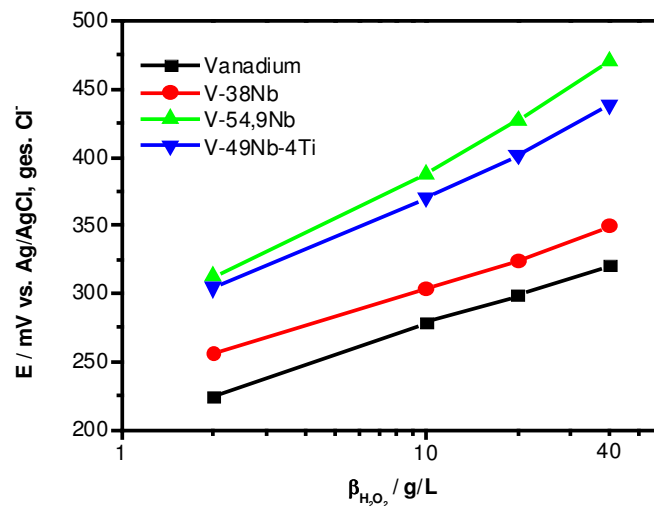


Abb. 100: Elektrodenfunktion von Elektroden aus Vanadium, V-38Nb, V-54,9Nb und der ternären Legierung V-49Nb-4Ti in 8,5 %iger H_2SO_4 bei $T = 312 \text{ K}$ in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 2 \text{ g/L}$ bis 40 g/L

Längerer Einsatz der Vanadium-Elektrode in dieser korrosiven Lösung führt aber zu starken Korrosionserscheinungen. Bei einwöchigem, kontinuierlichen Einsatz bei $T = 312 \text{ K}$ wurde der funktionsbestimmende metallische Kern, selbst bei einer Dimensionierung von $d = 10 \text{ mm}$ im Durchmesser und $h = 10 \text{ mm}$ Höhe (Zylinder), vollständig aufgelöst.

Zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit wurden Untersuchungen mit Vanadium-Titan- und Vanadium-Niob-Legierungen verschiedener Zusammensetzung durchgeführt. Beide Legierungsbestandteile erhöhen, wie weiter unten gezeigt wird, den Korrosionswiderstand erheblich. Zur Prüfung der Legierungen auf ihr elektrochemisches Verhalten und deren Einsatzmöglichkeiten als Wasserstoffperoxid-Sensor wurden die Elektrodenfunktionen in verschiedenen H_2O_2 -haltigen Lösungen ermittelt. Zum Beispiel sind in Abb. 100 die Elektrodenfunktionen für zwei Vanadium-Niob-Legierungen in 8,5 %iger H_2SO_4 bei $T = 312 \text{ K}$ und in Abb. 101 die Elektrodenfunktionen für fünf Vanadium-Titan-Legierungen in 5 %iger Na_2SO_4 bei $T = 293 \text{ K}$ gezeigt.

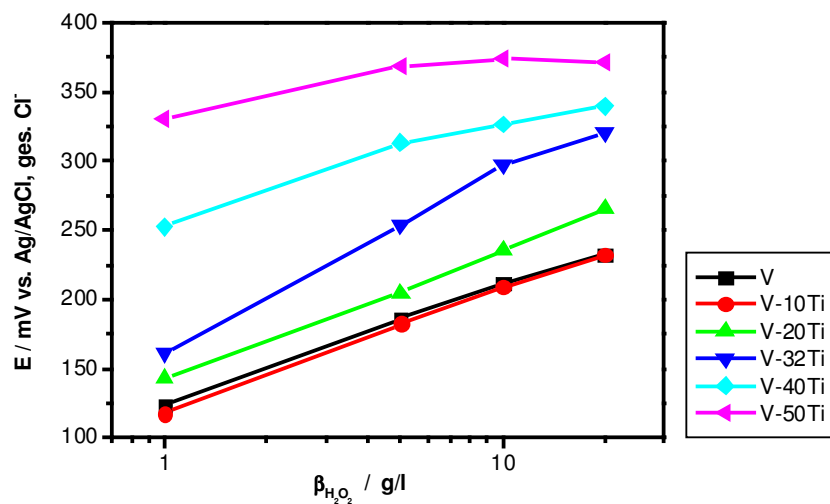


Abb. 101: Elektrodenfunktion der Elektroden aus Vanadium und Vanadium-Titan-Legierungen in 5 %iger Na_2SO_4 bei $T = 293 \text{ K}$ in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L

Beide Darstellungen zeigen, dass die Legierungen für einen Einsatz als Wasserstoffperoxid-Sensor in bestimmten Grenzen geeignet sind. Limitierend ist erwartungsgemäß der Legierungsbestandteil an Titan bzw. Niob. Für Titan kann ein Anteil von 20 Ma.-% als Obergrenze festgestellt werden. Niob hingegen kann über die 50 Ma.-% der Legierung ausmachen, ohne dass die Linearität der Elektrodenfunktion wesentlich beeinträchtigt wird.

Am vorteilhaftesten in Bezug auf Korrosionsbeständigkeit und optimale Sensoreigenschaften erwies sich die ternäre Legierung der Zusammensetzung 47 Ma.-% Vanadium, 49 Ma.-% Niob und 4 Ma.-% Titan. In ihrer kommerziellen Ausführung wird diese Legierung als Wasserstoffperoxid-Sensor „Corrotronde“ bezeichnet und ist patentrechtlich geschützt [132].

Zum Vergleich sind in Abb. 102 noch einmal die Elektrodenfunktionen von reinem Vanadium und der Legierung V-49Nb-4Ti in Na_2SO_4 -Lösung dargestellt und aus der linearen Regressionsgeraden ($R^2 = 0,99787$) für die ternäre Legierung:

$$E = 0,0587 \text{ V} \cdot \log c_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,6312 \text{ V} \quad (\text{Gl. 101})$$

kann die Nernstsche Gleichung wie folgt formuliert werden.

$$E = 0,6312 \text{ V} + 0,0587 \text{ V} \cdot \log c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{Gl. 102})$$

Aus diesem Zusammenhang kann, identisch zur (Gl. 100), die Anzahl der umgesetzten Ladungen mit $z = 0,99$ bestimmt werden.

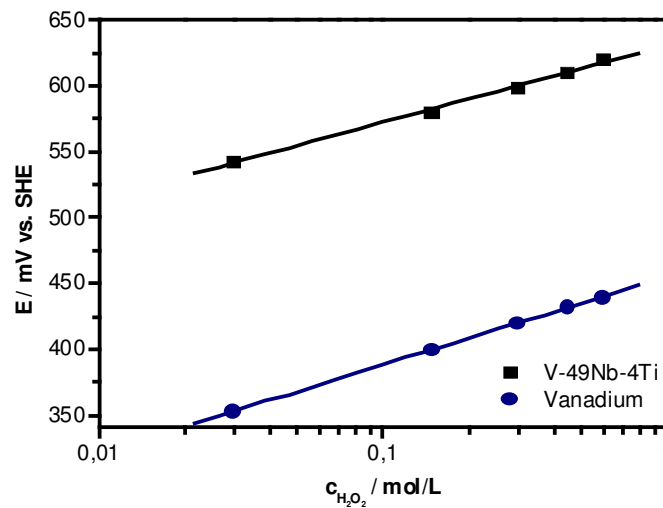


Abb. 102: Elektrodenfunktion einer Elektrode aus Vanadium und der Legierung V-49Nb-4Ti in 5 %iger Na_2SO_4 -Lösung bei $\text{pH} = 2$ und $T = 293 \text{ K}$ in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $c = 0,0294 \text{ mol/L}$ bis $0,58799 \text{ mol/L}$

Alle bisher gezeigten Elektrodenfunktionen wurden an frisch geschliffenen Elektroden ohne weitere Behandlung durchgeführt. Die Elektroden konnten zwischen den Messungen auch an Luft gelagert werden, also identisch der Anwendung einer Antimon-Elektrode zur Bestimmung des pH-Wertes. Habermann [7] war hingegen noch davon ausgegangen, dass vor einem Einsatz der Vanadium-Elektroden als Wasserstoffperoxid-Sensor diese in 50 %iger Schwefelsäure bei $T = 293 \text{ K}$ und einem Potential von $E = +1,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, ges. Cl^- anodisch passiviert und vor und zwischen den Messungen in einer Konditionierungslösung (5 %ige Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2$) gelagert werden müssen. Diese Annahme konnte zu Beginn der Untersuchungen widerlegt werden. Abb. 103 zeigt, dass die Elektrodenfunktionen mit oder ohne der beschriebenen aufwendigen Vorbehandlung identisch sind.

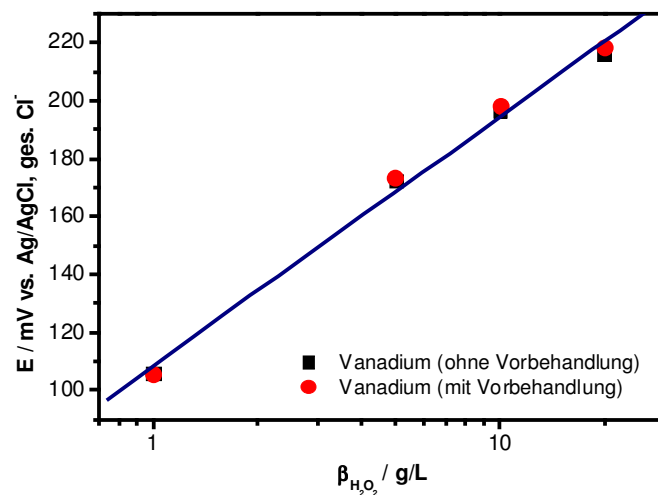


Abb. 103: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode mit und ohne einer Vorbehandlung in 5 %iger Na_2SO_4 -Lösung bei $\text{pH} = 2$ und $T = 293 \text{ K}$ in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L

Zur Ermittlung der Abhängigkeit des gemessenen Potentials der Vanadium-Elektrode von der Elektrolyttemperatur wurde eine 5 %-ige Na_2SO_4 -Lösung mit 5 g/L H_2O_2 versetzt und anschließend mit $\nabla = 1,31 \text{ K/min}$ erwärmt. Die erhaltenen Messwerte sind in Abb. 104 für $T = 292,3 \text{ K}$ bis $T = 352,6 \text{ K}$ dargestellt.

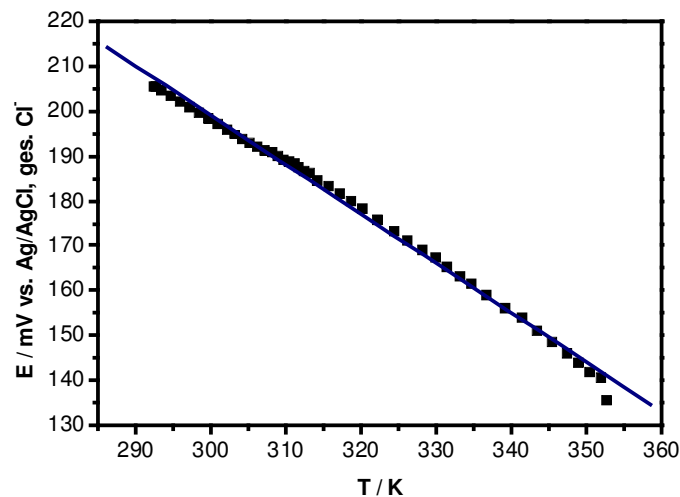


Abb. 104: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Potentials einer Vanadium-Elektrode in 5 %-iger Na_2SO_4 -Lösung ($\text{pH} = 2$) mit 5 g/L H_2O_2

Die Änderung des Potentials mit der Temperatur folgt der linearen Funktion:

$$E = -1,09 \text{ mV / K} \cdot T + 528,47 \text{ mV} \quad (\text{Gl. 103})$$

mit einer Bestimmtheit von $R^2 = 0,9977$. Der Anstieg entspricht dem theoretischen Wert der verwendeten Silberchlorid-Bezugselektrode ($S = -1,05 \text{ mV/K}$), sodass keine Rückschlüsse auf das Verhalten der Vanadiumelektrode aus dieser Messung möglich ist.

Versuche mit in Dickschichttechnik auf Al_2O_3 -Substraten ausgeführten Vanadiumpentoxid-Elektroden führten zu nicht reproduzierbaren Potentialabhängigkeiten von der Wasserstoffperoxidkonzentration. Die auf Gold- und Platinleitbahnen gedruckten und anschließend eingebrannten Pasten zeigten nach kurzer Einwirkzeit erhebliche Auflösungserscheinungen.

Weiterhin konnte vermutet werden, dass das aus Essigsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser bestehende starke Oxidationsmittel Peressigsäure (PES) $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}$ ebenfalls eine Potentialänderung an den untersuchten Elektroden-Systemen hervorruft. Wie Abb. 105 zeigt, ist das Elektrodenpotential nur in geringem Maße von der Peressigsäurekonzentrationen abhängig.

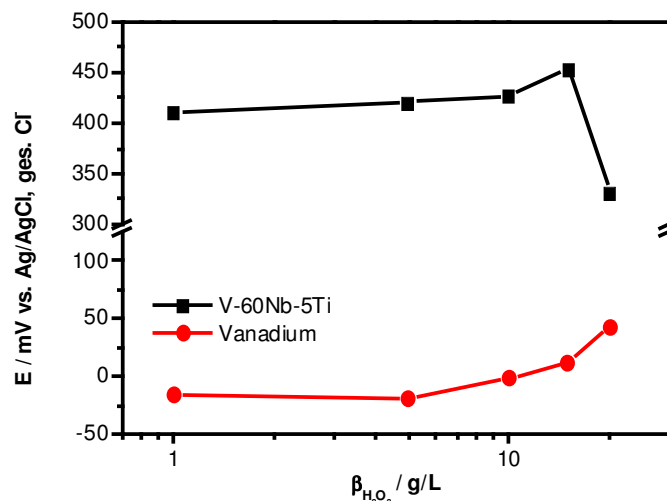


Abb. 105: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode und der Legierung V-49Nb-4Ti in 5 %iger Na_2SO_4 -Lösung bei $\text{pH} = 2$ und $T = 293 \text{ K}$ in einem $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}$ -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L

Weitere Analysen mit Peressigsäure fanden zu deren Einfluss als das Wasserstoffperoxid-Messsignal beeinflussende Substanz statt. Die Elektrodenfunktionen in Abb. 106 für Vanadium in Lösungen mit und ohne den Zusatz von PES zeigt nur in einem Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis $\beta = 5 \text{ g/L}$ eine Verringerung des Messsignals um $E = 10 \text{ mV}$ und weniger. Untersuchungen mit reiner Essigsäure (CH_3COOH) konnten keine Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Konzentration belegen.

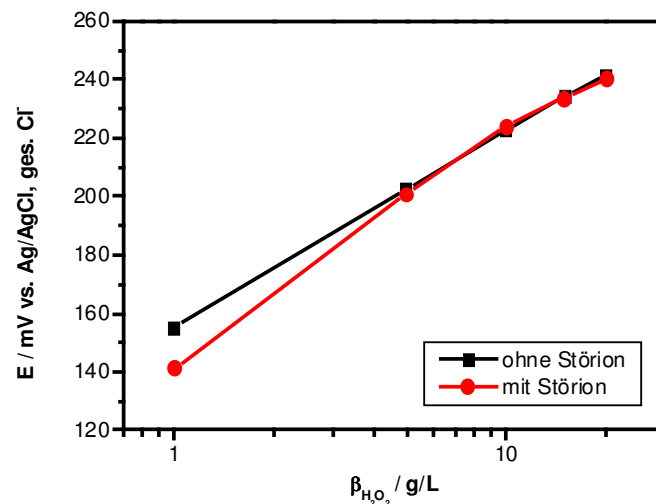


Abb. 106: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode in 5 %iger Na_2SO_4 -Lösung bei $\text{pH} = 2$ und $T = 293 \text{ K}$ in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 1 \text{ g/L}$ bis 20 g/L und einer $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}$ -Störionenkonzentration von $\beta = 1 \text{ g/L}$

Nickelelektrolyte sind eine weitere in der Galvanotechnik gebräuchliche Elektrolytgruppe, die partiell mit Wasserstoffperoxid versetzt werden. Die in einem gebräuchlichen Wattschen-Nickelelektrolyten⁴ ermittelten Messwerte sind in Abb. 107 für einen Wasserstoffperoxidgehalt von $\beta = 15 \text{ g/L}$ bis $\beta = 25 \text{ g/L}$ bei $T = 293 \text{ K}$ gezeigt. Die Elektrodenfunktion für Vanadium zeigt auch in diesem Elektrolyten eine Abhängigkeit von der H_2O_2 -Konzentration nach der Nernstschen-Gleichung mit einer Steigung von $S = 63,15 \text{ mV/Dekade}$.

In einem Nickelelektrolyten der Firma Enthone fanden zur Prüfung der Praktikabilität des H_2O_2 -Sensors weitere Studien zum Messverhalten statt. Dazu wurde eine 3-Liter Umlaufapparatur unter Einwirkung eines UV-Strahlers ($W = 1 \text{ kW}$) mit $V = 2,5 \text{ L}$ Nickelelektrolyt, der zusätzlich einem TOC-Gehalt (total organic carbon) von $\beta = 9 \text{ g/L}$ enthielt, gefüllt und die in den folgenden Diagrammen dargestellten Ergebnisse, mit einer gesättigten Kalomelektrode (SCE) als Referenzsystem, erzielt. Die Messlösung wurde während der Versuche kontinuierlich umgewälzt.

⁴ Zusammensetzung des verwendeten Wattschen-Nickelelektrolyten:
 $310 \text{ g/L NiSO}_4 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $50 \text{ g/L NiCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$

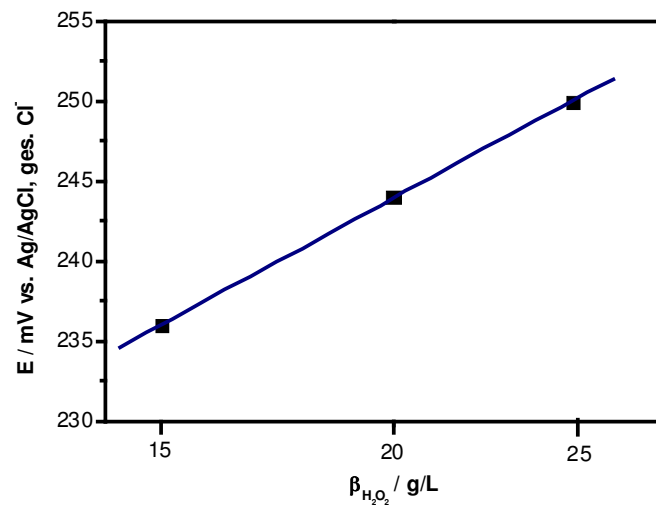


Abb. 107: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode im Wattschen-Nickel-elektrolyten bei $T = 293 \text{ K}$ in einem H_2O_2 -Konzentrationsbereich von $\beta = 15 \text{ g/L}$ bis 25 g/L

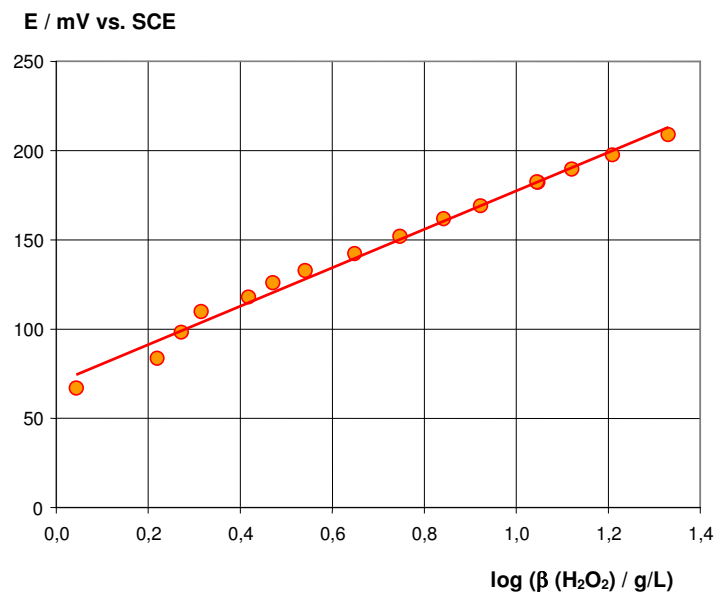


Abb. 108: Elektrodenfunktion einer Vanadium-Elektrode in einem Nickelelektrolyten der Firma Enthone mit einem TOC-Gehalt von $\beta = 9 \text{ g/L}$ bei $\text{pH} = 3,34$ und $T = 300 \text{ K}$

Die Ergebnisse in Abb. 108 zeigen, dass das Sensorsignal nicht durch einen hohen TOC-Gehalt beeinflusst wird. Die in Abb. 107 gefundene lineare Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Wasserstoffperoxidkonzentration in Nickelelektrolyten wird auch im Elektrolyten der Firma Enthone wiedergefunden. Der lineare Bereich erstreckt sich über eine H_2O_2 -Konzentration von $\beta = 1,1 \text{ g/L}$ bis $\beta = 22,4 \text{ g/L}$.

Im selben Elektrolyten konnte für die Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration von $\beta = 8,9 \text{ g/L}$ und $\text{pH} = 3,11$ ein reversibler, das heißt sowohl für die Erwärmung als auch anschließende Abkühlung der Lösung, linearer Zusammenhang mit einem Anstieg von $m = -0,8869 \text{ mV/K}$ approximiert werden. Das Messsignal wird zudem nicht durch die Einwirkung von UV-Licht und die dabei eventuell entstehenden reaktiven Zwischenprodukte beeinflusst (Abb. 109).

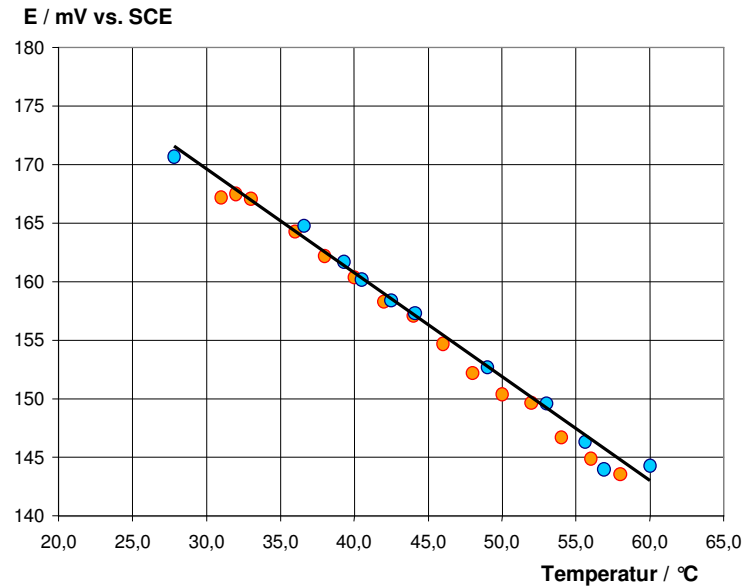


Abb. 109: Veränderung des Potentials der Vanadium-Elektrode in einem Nickelelektrolyten der Firma Enthone beim Aufheizen durch einem UV-Strahler (blaue Punkte) und anschließendem Abkühlen (orange Punkte) bei $\text{pH} = 3,11$ und einer H_2O_2 -Konzentration von $\beta = 8,9 \text{ g/L}$

Abb. 110 zeigt mit $S = 11,5 \text{ mV/pH}$ die starke pH-Abhängigkeit des Potentials der Vanadium-Elektrode in einer Nickel-Elektrolytlösung mit konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration von $\beta = 17,85 \text{ g/L}$ und $T = 302 \text{ K}$.

Die Ergebnisse für die Temperatur- und pH-Abhängigkeit sowohl in der Natriumsulfat- als auch der Nickellösung zeigen, dass ein Einsatz der Elektroden-systeme nur bei paralleler Messung des pH-Wertes und der Temperatur der Lösung denkbar ist. Die erhaltenen Messwerte müssten dann zur Umrechnung des Potentials verwendet werden.

In galvanotechnischen Prozessen, wie dem beschriebenen Microcleaning, sind pH-Wert und Temperatur oft selbst konstant zu haltende Parameter, sodass eine Kompensation des Messsignals nicht erforderlich ist.

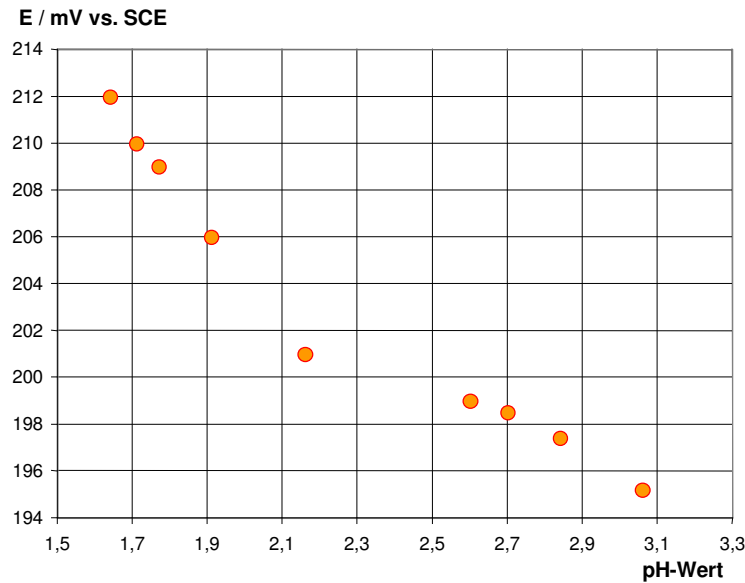


Abb. 110: Veränderung des Potentials einer Vanadium-Elektrode mit dem pH-Wert in einem Nickелеlektrolyten der Firma Enthone bei konstanter H_2O_2 -Konzentration von $\beta = 17,85 \text{ g/L}$ und $T = 302,65 \text{ K}$

Weitere Untersuchungen fanden in dem Industrie-Elektrolyten Alpha-Prep PC 7023/C (Alphametals Inc., Jersey City, NJ, USA) zur Erzeugung einer rotbraun gefärbten, mikrogeätzten Kupferoberfläche mit $\beta = 30 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ bei einer Temperatur von $T = 293 \text{ K}$ statt. Im Rahmen dieser Prüfung wurde das Messsignal bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration über $t = 8 \text{ h}$ verfolgt und dies veränderte sich nur um $\Delta E = 1,6 \text{ mV}$, also mit einer Trift dE/dt von $0,2 \text{ mV/h}$ (Abb. 111).

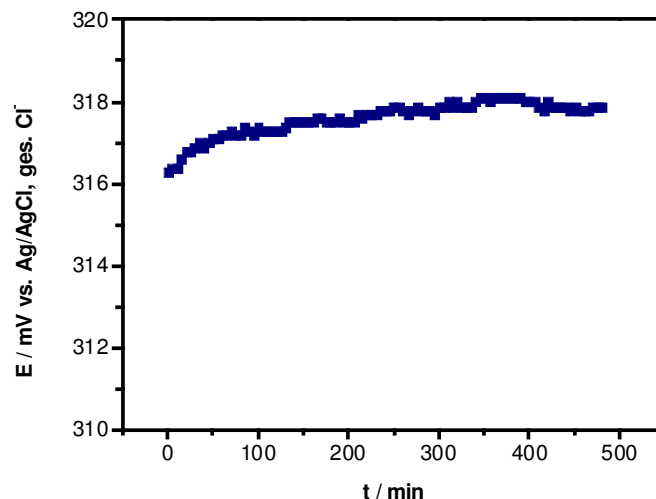


Abb. 111: Langzeitmessung des Potentials der Vanadium-Elektrode bei $T = 293 \text{ K}$ im Kupferelektrolyten Alpha-Prep PC 7023/C mit $\beta = 30 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$

Verfolgt man die Potentialänderung des H_2O_2 -Sensors über zweieinhalb Tage bei Raumtemperatur ohne Temperaturkompensation in Alpha-Prep PC 7023/C und führt in Abständen eine Titration der Wasserstoffperoxid-Konzentration durch, kann gezeigt werden, dass der Potentialwert exakt der Abnahme der Konzentration folgt (Abb. 112).

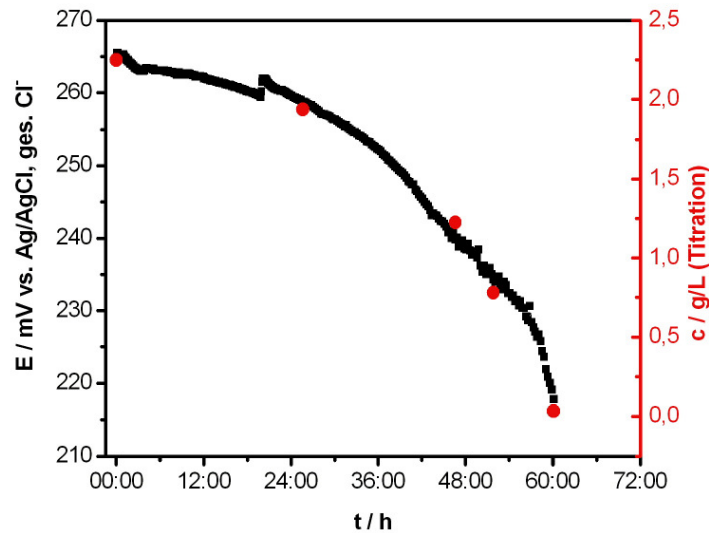


Abb. 112: Langzeitmessung des Potentials der Vanadium-Elektrode bei Raumtemperatur im Kupferelektrolyten Alpha-Prep PC 7023/C bei gleichzeitiger Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration durch iodometrische Titration

Der schon beschriebene korrosive Angriff der Vanadiumoberfläche ist in der REM-Aufnahme (Abb. 114) nach 60stündigem Kontakt mit der Elektrolytlösung Alpha-Prep PC 7023/C dargestellt und ist gekennzeichnet durch eine zerklüftete Oberfläche mit starker Lochkorrosion. Die neu entwickelte Legierung „Corrotrode“ (Abb. 113) zeigt im Verhältnis dazu nur einen geringen Angriff.

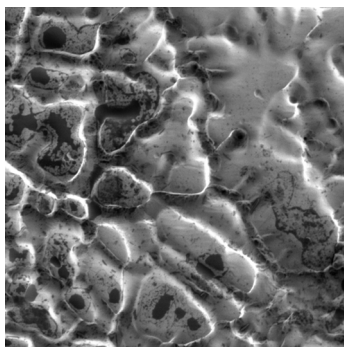


Abb. 113: REM-Bild mit 500facher Vergrößerung der Legierung V-49Nb-4Ti nach 60stündigem Kontakt mit wasserstoffperoxidhaltigem Kupferelektrolyten Alpha-Prep PC 7023/C

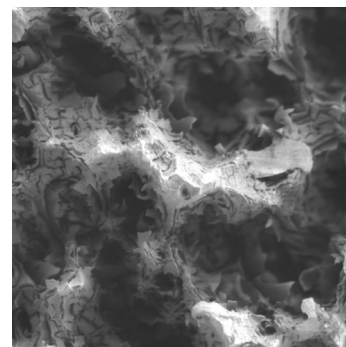


Abb. 114: REM-Bild mit 500facher Vergrößerung der Vanadium-Elektrode nach 60stündigem Kontakt mit wasserstoffperoxidhaltigem Kupferelektrolyten Alpha-Prep PC 7023/C

5.5.2 Verhalten als Redoxelektrode im System Fe(II)/Fe(III)

Aufgrund der Bezeichnung der Elektrodensysteme Me/MeO/Elektrolyt von W. Habermann [7] als teilselektive Redoxelektroden wurden diese ebenfalls auf ihre Potentialabhängigkeit in einem Eisen(II)/Eisen(III)-Elektrolyten untersucht. Als Elektrolyt diente dabei eine wässrige Lösung aus 10 g/L Cu als Kupfersulfat, 210 g/L Schwefelsäure, welcher unterschiedliche Anteile von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-sulfat zugegeben wurden. Die ermittelten Elektrodenfunktionen bei $T = 298 \text{ K}$ sind in Abb. 115 dargestellt.

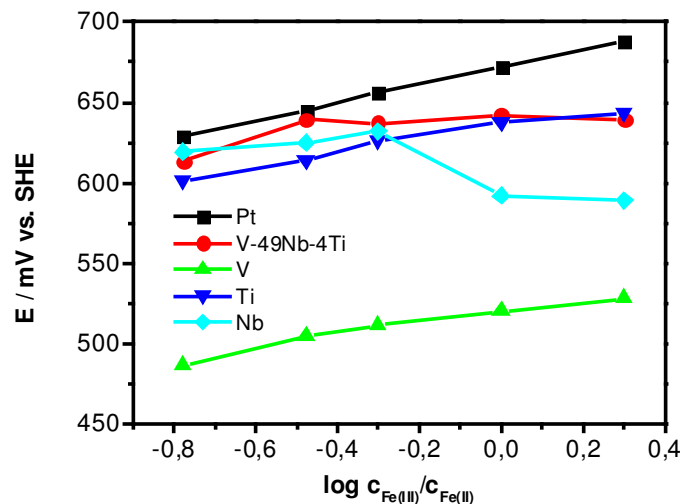


Abb. 115: Elektrodenfunktion der Elektroden aus Platin, Vanadium, Titan, Niob und der Legierung V-49Nb-4Ti in einem schwefelsauren Kupferelektrolyten mit variablen Anteilen von Fe(II) zu Fe(III) bei $T = 298 \text{ K}$

Von den untersuchten Elektroden zeigt nur Platin (als Referenz) eine Abhängigkeit, welche der Nernstschen Gleichung entspricht. Es konnte ein Anstieg der Elektrodenfunktion von $S = 54,9 \text{ mV/Dekade}$ ermittelt werden. Bei reinem Vanadium steigen die Potentialwerte mit $\log c_{\text{Fe(III)}}/c_{\text{Fe(II)}}$ mit $S = 37,4 \text{ mV pro Dekade}$ nur in einem Teilbereich linear an. Für reines Titan, Niob und die Legierung V-49Nb-4Ti konnten keine auswertbaren Potentialabhängigkeiten für das Redoxsystem Fe(II)/Fe(III) gefunden werden.

6 Zusammenfassung

Elektroden aus Legierungen der Übergangsmetalle Vanadium, Titan und Niob und der reinen Metalle reagieren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und des mit ihnen im Kontakt stehenden wässrigen Elektrolyten in höchst unterschiedlicher Weise. Für eine systematische Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden wurden neben den reinen Metallen binäre und ternäre Legierungen aus Vanadium, Titan und Niob, die jeweils Vanadium enthalten, hergestellt. Es wurden zum ersten Mal zusammenhängend ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Strukturuntersuchungen und Untersuchungen der Zusammensetzung der Oberfläche sowie der Morphologie bestimmt. Von den, sich mit einer halbleitenden Oxidschicht überziehenden Metallen, wurden die Halbleitereigenschaften im Elektrolytkontakt studiert, die grundlegenden Korrosionseigenschaften sowie ihr elektrochemisches Verhalten als Elektrodenmaterial in potentiometrischen Zellen und durch Strom-Spannungsmessungen bestimmt. Zur Aufklärung der Kinetik der Oxidschichtbildung wurden potentiostatische Stromtransienten ermittelt und mit bekannten Modellen verglichen.

In den voltammetrischen Untersuchungen in Schwefelsäure und sauren Wasserstoffperoxidlösungen zeigen die Elektroden aller drei Legierungsbestandteile Vanadium, Titan und Niob, die binären Legierungen der Zusammensetzung V-xTi und V-xNb und die ternäre Legierung V-49Nb-4Ti ein Verhalten, das einem passivierbaren Metall entspricht. Bis auf die Vanadium-Elektrode konnten für alle Elektroden Stromdichten im passiven Potentialbereich im kennzeichnenden μA -Bereich ermittelt werden. Bei reinem Vanadium fließt allerdings ein für eine Passivschicht sehr hoher anodischer Strom im mA-Bereich. Die von K. J. Vetter formulierte Bedingung für den Eintritt der Passivierung, dass an der aktiven Oberfläche ein Strom fließen muss, der größer als die Stromdichte der Korrosion am Flade-Potential ist, ist aber auch für reines Vanadium erfüllt. Die durch Tafel-Auftragung ermittelten Korrosionspotentiale für Vanadium und für die Legierung V-49Nb-4Ti zeigen einen linearen Anstieg mit dem Logarithmus der Wasserstoffperoxidkonzentration.

Kinetische Untersuchungen mit potentiostatischen Stromtransienten zeigten, dass auf Niob, Titan und der Legierung V-49Nb-4Ti Oxidschichten aufwachsen, die mit dem Hochfeldmodell erklärt werden können. Dabei wird ein Sprungmechanismus entlang eines Potentialgefälles über Zwischengitterplätze angenommen. Der Schichtbildungsfaktor k beträgt für die Legierung V-49Nb-4Ti in einer Lösung aus H_2SO_4 und H_2O_2 1,54 nm/V. Die Aktivierungsenergie der Oxidation für die ternäre Legierung konnte aus Messungen der Stromdichte in

Abhängigkeit von der Temperatur und in Auswertung einer daraus gewonnenen Arrhenius-Darstellung zu $E_a = 30,4 \text{ kJ/mol}$ ermittelt werden. Vanadium bildet nach diesen Untersuchungen keine Oxidschicht aus, sondern geht durch Korrosion, die zum Teil durch Diffusionsprozesse gehemmt wird, direkt in Lösung.

Durch die Analysen der chemischen Bindung mittels XPS konnte bei den reinen Metallen die Bildung von Nb_2O_5 und TiO_2 bei der elektrochemischen Oxidation nachgewiesen werden. Die Oxidschichten auf reinem Vanadium sind sehr dünn ($d > 5 \text{ nm}$) und hauptsächlich aus V_2O_5 aufgebaut. Die Oxidschicht der Legierung V-49Nb-4Ti ist eine Mischung aus TiO_2 , Nb_2O_5 und V_2O_5 , wobei Niobpentoxid einen größeren Anteil einnimmt, als dem Volumen der Legierung entspricht.

Die durch REM- und AFM-Aufnahmen abgebildete starke Lochkorrosion von Vanadium spiegelt sich ebenfalls in den Untersuchungen der räumlichen Verteilung der Elemente durch 3D-SIMS wider. Die Korrosion schreitet durch das Eindringen des Elektrolyten (Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid) in die vorhandenen Löcher kontinuierlich fort.

Durch die Auswertung von Photostrom und Kapazitätsmessungen wurde gezeigt, dass Elektroden aller drei untersuchten Legierungsbestandteile des Systems Metall/Metalloxid Halbleitereigenschaften vom n-Typ mit Bandlücken zwischen $E_g = 3,4 \text{ eV}$ und $2,2 \text{ eV}$ aufweisen. Als Mechanismus für den Elektronentransfer wird ein Austausch von Elektronen über das Leitungsband, das im Falle von Vanadiumpentoxid aus dem leeren V3d-Band gebildet wird, angenommen.

Durch Studien zum Einsatz der Elektrodenmaterialien für potentiometrische Zellen konnte nachgewiesen werden, dass Vanadium und die wesentlich korrosionsbeständigere Legierung V-49Nb-4Ti von den untersuchten Materialien am vorteilhaftesten zur Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration in sauren Elektrolytlösungen geeignet sind. Das elektrochemische Potential beider Elektroden ist linear vom Logarithmus der Konzentration in einem Bereich von $\beta = 0,1 \text{ g/L}$ bis 40 g/L abhängig.

Die beiden Bestandteile Titan und Niob lassen sich der Legierung V-49Nb-4Ti in einer solchen Menge zufügen, dass sie zwar den Korrosionswiderstand der Legierung gegenüber reinem Vanadium wesentlich erhöhen, aber das Verhalten als elektrochemischer Sensor nicht negativ beeinflussen. Eine vorherige Oxidation und Konfektionierung der Elektroden ist im Gegensatz zu den An-

nahmen von W. Habermann nicht notwendig. Das Elektrodenpotential ist vom pH-Wert und der Temperatur der Elektrolytlösung linear abhängig.

Für das Redoxsystem Eisen(II)/Eisen(III) konnte kein Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsverhältnis von $c_{\text{Fe(II)}}$ / $c_{\text{Fe(III)}}$ und dem Elektrodenpotential der untersuchten Metalle nach der Nernst-Gleichung gefunden werden.

Als Schlussfolgerung aus den vorgenannten Untersuchungsergebnissen kann für die Reaktion der Legierung V-49Nb-4Ti mit Wasserstoffperoxid in saurer Lösung von folgendem Mechanismus der konzentrationsabhängigen Potentialbildung ausgegangen werden.

Die beiden Elemente Niob und Titan der Legierung werden zu ihren stabilsten Oxiden Nb_2O_5 und TiO_2 oxidiert. Die Schichten wachsen nach dem Hochfeldmodell sowohl an der Phasengrenze Metall/Metalloxid als auch an der Phasengrenze Metalloxid/Elektrolyt und bilden eine schützende Passivschicht aus.

Vanadium wird zum Teil zu Vanadiumpentoxid oxidiert, das nachfolgend in Lösung geht und mit Wasserstoffperoxid zu einem Peroxokomplex umgesetzt wird. Der größere Teil des Vanadiums wird sofort durch Korrosion umgesetzt. Die Korrosionsrate ist abhängig von der Konzentration an Wasserstoffperoxid und bildet die potentialbestimmende Reaktion. Aus diesem Grund kann die Elektrode bestehend aus der Legierung V-49Nb-4Ti auch als „Corrosion Potential based Potentiometric Sensor“ (CPPS) eingestuft werden. Die für die Reduktion von Wasserstoffperoxid notwendigen Elektronen werden bei der Bildung der Metallkationen frei und treten über das Leitungsband der n-Typ halbleitenden Oxidschichten an die Phasengrenze. Die Korrosion bzw. Oxidation von Vanadium findet nicht an der gesamten Oberfläche der Legierung statt, sondern arbeitet sich lokal durch die Deckschicht in Form von Löchern und sich daraus entwickelten Kanälen, in das der Elektrolyt eindringen kann, in Richtung Metall voran. Niob- und Titanoxid bilden dabei das zurückbleibende Gitter mit den entsprechenden Wechselwirkungen, welches die Korrosion von Vanadium verlangsamt. Durch den eindringenden Elektrolyten wird mit fortschreitender Zeit auch tiefer liegendes Titan und Niob oxidiert. Damit wird trotz hoher Korrosionsbeständigkeit das Gesamtsystem in endlicher Zeit aufgelöst. Niob bzw. Nb_2O_5 als edlere Komponente wird im Verlauf der beschriebenen Prozesse an der Elektrodenoberfläche angereichert.

Die Migration der Kationen durch die Mischoxidschicht nach dem Hochfeldmodell findet durch einen Sprungmechanismus über Zwischengitterplätze statt. Da die Ionenradien aller drei beteiligten Komponenten annähernd gleich groß sind, sollte diese Wanderung in Richtung Phasengrenze Metalloxid/Elektrolyt aus geometrischen Gründen kaum gestört sein. Die Migration von Sauerstoff O^{2-} mit einem Ionenradius von 140 pm in Richtung der Phasengrenze Me-

tall/Metalloxid erfolgt dabei über die in den untersuchten n-leitenden Metalloxiden vorhandenen Sauerstoffleerstellen im Anionengitter. Diese Defekte konnten indirekt über Kapazitätsmessungen und eine Auswertung der Darstellung nach Mott-Schottky nachgewiesen werden.

7 Anlagen

Anlage 1

Übersicht zu bekannten Messverfahren für Wasserstoffperoxid in wässrigen Medien

Zur Bestimmung der Konzentration an Wasserstoffperoxid in wässrigen Lösungen sind die unten aufgeführten Methoden in der Literatur beschrieben. Soweit bekannt, ist der Messbereich angegeben.

Titration

- Iodometrische Titration (0,1 - 6 %)
- Titration mit Cersulfat (1 - 30 %)
- Titration mit KMnO_4 (0,25 - 70 %)

Schnelltests (Test Strips und Test Kits) [174]

- Hersteller: EM Science, Macherey-Nagel, CHEMetrics, LaMotte, Hach
- Basis: Peroxidase-Enzym, Stärke-Iodide, Eisenphenanthrolat, Stärke-Iodid oder Thiosulfat
- Methode: Farbumschlag, Titration, Kalorimetrisch
- Messbereich: 0,1 – 500 mg/L

Optische Methoden

- Spektroskopisch
 - Titansulfat bei 405 nm (0 - 10 mg/L)
 - Kobaltbicarbonat bei 260 nm (0,02 - 0,2 mg/L)
 - Peroxidase mit Farbindikator bei 596 nm (0,02 - 0,2 mg/L)
- Chemolumineszenz
 - Peroxidase / Luminol bei 360 nm, (Messbereich: 10^{-4} - 10^{-7} mol/L H_2O_2)
- IR-Spektroskopie
 - Ruthenium(II)-tris(4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin)perchlorat, Katalysator: MnO_2 , Pt, Ag, nach H. S. Voraberger, Joanneum Research, Graz, Österreich (Messbereich: 0,1 - 10 % H_2O_2)

Amperometrische Sensoren

- Platin-Elektroden mit Membran der Firma Universal Sensors, Inc., USA (Messbereich: 0,015 - 3000 $\mu\text{mol/L}$)
- Platin mit NAFION Membran nach A. Schwake et al. [175] (Messbereich: 0 - 400 mg/L)
- Ir/IrOx nach H. Elzanowska et al. [176] (Messbereich: 0 - 12 mM)

- Kohlenstoffpasten-Elektroden modifiziert mit Me-Hexacyanoferraten nach R. Garjonyte et al. [177] (Auflösung: 0,2 mA / 1 mM H₂O₂)
- Kohlenstoffelektrode nach P. Westbroek et al. [178, 179] (Messbereich: 10⁻³ – 70 g/L)
- Ceroxid-Nanopartikel (Cr³⁺/Cr⁴⁺) auf Cr/Au-Arbeits Elektrode nach A. Mahta et al. [180] (Messbereich: 1 µmol/L – 30 mmol/L)
- membranbedeckte Elektrode Perox H₂O₂ von ProMinent (Messbereiche 20/200/2000 mg/L)
- membranbedeckte Arbeits Elektrode von Dosatron GmbH (Messbereich: 0 – 10.000 ppm H₂O₂)
 - 2-Elektroden-System: AE: Au; GE, BE: Ag/AgX
 - 3-Elektroden-System: AE: Au; BE: Ag/AgX; GE: Edelstahl

Amperometrische Biosensoren

- Oxydasen auf Gold- oder Kohlenstoffelektroden
 - Cytochrom-c-oxidase auf Dickfilm Gold Elektrode nach A. Krylov et al. [181] (Messbereich: 10 - 1000 µmol/L)
 - Horseradish Peroxidase auf gedruckter Kohlenstoffelektrode nach X. Xu et al. [182] (Messbereich: 0,8 µmol/L – 1 mmol/L)
 - Horseradish Peroxidase und Methylen-Blau auf goldbelegter Kohlenstoff Elektrode nach Wang et al. [183] (Messbereich: 10⁻⁵ - 10⁻² mol/L)

Electrolyte Metal Semiconductor Field Effect Transistor (E-MOSFET)

- Enzymbedeckter MOSFET, Messung des Potentials über FET bei konstantem Strom von BIOS, University Twente, NL [184] (Messbereich: 10 - 1000 µmol/L)

Keine der aufgeführten Messsysteme kann die an einen Wasserstoffperoxid-Sensor zur Konzentrationsbestimmung in galvanotechnischen Anlage gestellten Anforderungen erfüllen. Viele Systeme scheiden schon auf Grund ihres Messbereiches aus, andere können unter den extremen Umgebungsbedingungen stofflich nicht bestehen.

Anlage 2

Referenzverfahren zur H_2O_2 Bestimmung

Als Referenzverfahren zur quantitativen Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration wurde die iodometrische Titration eingesetzt [185]. In einen Erlenmeyerkolben wird 1 g Kaliumiodid (KI), 100 mL dest. Wasser und 20 mL 30 Ma.-%ige Schwefelsäure gegeben. Dieser Lösung setzt man 25 mL der zu untersuchenden Probe zu. Nach einer fünfminütigen Pause titriert man in einem ersten Schritt mit n/10 Natriumthiosulfat-Lösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) von gelb nach hellgelb. Bei Erreichen dieses Farbumschlages werden 1 mL Stärkelösung zugegeben und weiter von blau nach farblos titriert und das verbrauchte Volumen an n/10 Natriumthiosulfat-Lösung abgelesen. 1 mL n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigen 1,701 mg H_2O_2 an.

Anlage 3

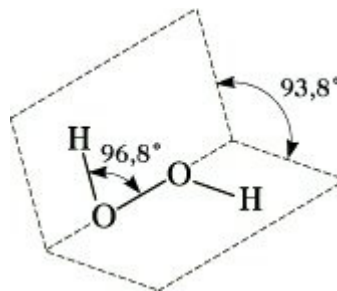
Wasserstoffperoxid (Dihydrogenoxid) [186, 187, 188]

Physikalische Eigenschaften

Wasserstoffperoxid ist eine fast farblose, sirupöse (starke Vernetzung durch H-Brücken) Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $\vartheta = 150\text{ °C}$, einem Schmelzpunkt von $\vartheta = -0,4\text{ °C}$, der Dichte bei $\vartheta = 20\text{ °C}$ von $\varphi = 1,448\text{ g/cm}^3$ und einer molaren Masse von $M = 34,014\text{ g/mol}$.

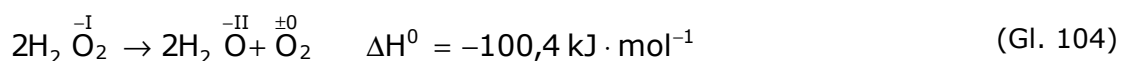
Formel: $\overset{+I}{\text{H}}_2 \overset{-I}{\text{O}}_2$

Strukturformel:



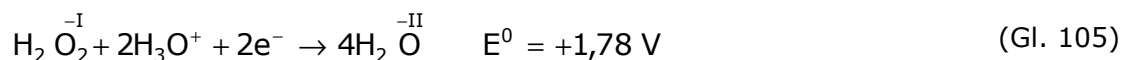
Chemische Eigenschaften

Wasserstoffperoxid zeigt ein starkes Bestreben, unter großer Wärmeentwicklung, autooxidativ in einer Disproportionierungsreaktion in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen (Autooxidation).



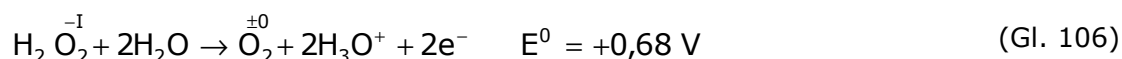
Bei Raumtemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit aber ohne die Anwesenheit von Katalysatoren (feinverteiltes Au, Ag, Pt, KI und weiterer Stoffe mit großer Oberfläche) sehr klein, H_2O_2 ist daher metastabil.

Wasserstoffperoxid ist eine sehr schwache Säure ($\text{pK}_\text{S}=11,6$) und wirkt gegenüber vielen Verbindungen oxidierend.



So oxidiert Wasserstoffperoxid z. B. SO_2 zu SO_4^{2-} oder Fe(II) zu Fe(III) .

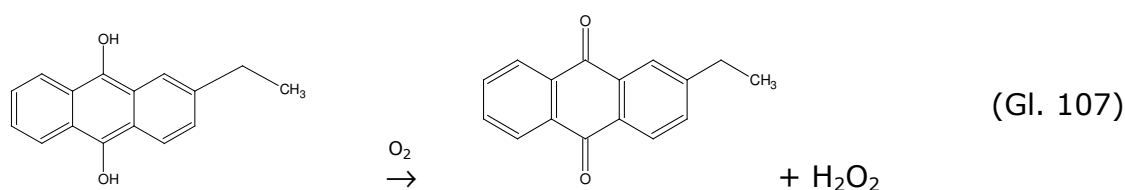
Gegenüber starken Oxidationsmitteln wirkt Wasserstoffperoxid reduzierend.



Dieses Verhalten tritt gegenüber Cl_2 , Ce(IV) , O_3 und MnO_4^- auf. Wasserstoffperoxid ist demnach Redoxamphoter.

Darstellung

Wasserstoffperoxid wird heutzutage hauptsächlich nach dem auf H.-J. Riedl und G. Pfeleiderer zurückgehenden Anthrachinon-Verfahren hergestellt [189, 190]. Dabei wird Anthrachinon (AC) zu Anthrahydrochinon (AHC) hydriert und anschließend mit Luftsauerstoff oxidiert (Gl. 107).



Verwendung

Auf Grund seiner Oxidationswirkung wird Wasserstoffperoxid als Desinfektions- und Bleichmittel z. B. in folgenden Branchen und Anwendungsgebieten eingesetzt:

- Trinkwasseroxidation
- Brachwasserdesinfektion
- Biotechnologie
- Schwimmbadwasserdesinfektion (Aktivsauerstoffmethode)
- Lebensmittelindustrie
- Gaswäscher
- Galvanotechnik
- Papierindustrie
- Medizin

Ergebnisse von Bleichexperimenten [191] zeigen, dass das Radikalanion Hyper- bzw. Superoxid O_2^- mit der Oxidationszahl -0,5 maßgeblich für die bleichende Wirkung des Wasserstoffperoxides verantwortlich ist.

In den Handel kommt H_2O_2 hauptsächlich als 30 Ma.-%ige Lösung. Die weltweite Produktionskapazität an Wasserstoffperoxid betrug 1998 ca. 2,7 Mio. t [192].

Anlage 4

Schwefelsäure [193]

Reine Schwefelsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von $\vartheta=10\text{ °C}$ und einem Siedepunkt von $\vartheta=280\text{ °C}$. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt wasserentziehend und oxidierend sowie auf viele organische Verbindungen verkohlend. Beim Mischen mit Wasser ist eine hohe Lösungsenthalpie zu beobachten.

In wässriger Lösung ist sie eine starke, zweibasige Säure und fast vollständig protolysiert.



In den Handel gelangt H_2SO_4 als 98%ige Lösung.

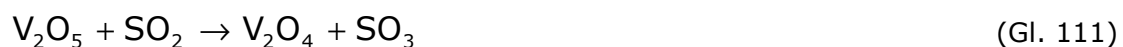
Darstellung

Schwefelsäure wird heute hauptsächlich nach dem Kontaktverfahren mit dem Katalysator V_2O_5 auf SiO_2 als Trägermaterial bei $\vartheta=420 \dots 440\text{ °C}$ hergestellt. Vanadiumpentoxid katalysiert die Umsetzung von Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid.

Umsetzung von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid



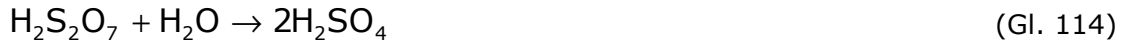
Katalytische Sauerstoffübertragung durch V_2O_5



Das gebildete Schwefeltrioxid löst sich schneller in H_2SO_4 als in Wasser.



Die sich bildende Dischwefelsäure wird anschließend mit Wasser zu H_2SO_4 umgesetzt.



Anlage 5

Zusammenhang zwischen Elektrochemischer Skala und Festkörperskala

In der Elektrochemie ist die Verwendung von Potentialdifferenzen zwischen Arbeitselektrode und der Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) in Volt gebräuchlich. In der Festkörperphysik oder auch Festkörperchemie wird dagegen eine Energieskala in eV zum Vakuumniveau verwendet (Abb. 116).

Dies wirkt sich auch auf das Vorzeichen der Potentiale bzw. der Energien aus. In der Festkörperphysik besitzen Elektronen im Unendlichen die Energie Null. Gebundene Elektronen haben negative Werte, die mit höheren Energiewerten positiver werden. In der Elektrochemie werden mit höheren Energiewerten die Potentiale negativer. Bei positiver Polarisierung der Elektrode sinkt die Energie der Elektronen.

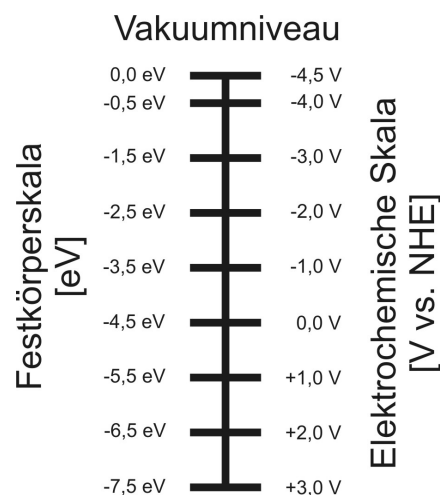


Abb. 116: Vergleich der Elektrochemischen Skala mit der Festkörperskala

Anlage 6

Phasenanalyse der Legierung V-49Nb-4Ti

Differential Interference Contrast (DIC) Mikroskopie nach G. Nomarski

Mikroskop: PMG3 von Olympus

Objektiv: 20x/0,4

Probenvorbereitung: Methode Nr.: 1746 (Struers)

Ätzen: Methode Nr.: Crm9 (nach G. Petzow⁵)

70 mL H₂O, 20 mL 30%ige H₂O₂, 10 mL 32%ige NH₄OH

t = 17 min

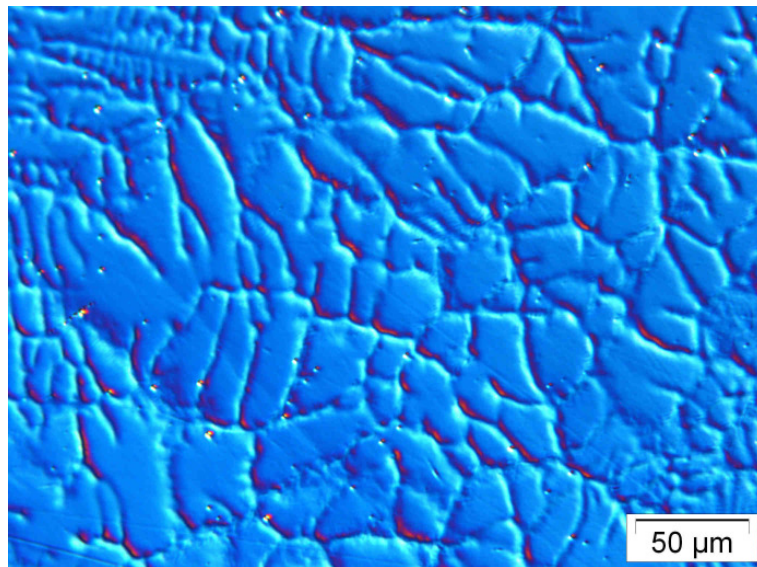


Abb. 117: DIC-Aufnahme der Legierung V-49Nb-4Ti

⁵ G. Petzow: Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen. 6. Aufl., Gebr. Borntraeger Berlin 1994, S. 99

8 Literatur

8.1 Veröffentlichungen während der Bearbeitungszeit

Vorträge

T. Bachmann, U. Guth, W. Vonau:

Physical and Electrochemical Properties of Vanadium Alloy Oxide Layers Prepared by Anodic Passivation. 7th Euroconference on Science and Technology of Ionics, Calcatoggio, Corse, Frankreich, 1.-7. Oktober 2000, Book of Abstracts, p. 30

T. Bachmann, U. Guth, W. Vonau:

Physikalische und Elektrochemische Eigenschaften von anodisch Erzeugten Passivschichten auf Vanadium-Titan-Legierungen. 9. Seminar des Arbeitskreises Elektrochemie Sachsen (AKES), Freiberg, 5. Februar 2001

T. Bachmann:

Oberflächenanalytik an oxidischen Metalloberflächen.
Meinsberger Oberseminar, Meinsberg, 17.12.2002

T. Bachmann, W. Fichtner, W. Vonau, U. Guth:

Corrosion behavior of vanadium and vanadium alloys in acidic solutions. 4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium, 13.-17. Juni 2004, Helsinki, Finnland, Proceedings, pp 243-249

Artikel

T. Bachmann, U. Guth, W. Vonau:

Physical and Electrochemical Properties of Vanadium Alloy Oxide Layers Prepared by Anodic Passivation. *Ionics* **7** (2001) 3, 172-177

T. Bachmann, W. Vonau:

Electronic properties of metallic oxide films on binary vanadium alloys. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 2217

T. Bachmann, W. Vonau, P. John:

Study of the structure of passivated vanadium-titanium alloys and their semiconductor properties. *Anal. Bioanal. Chem.* **374** (2002) 715-719

T. Bachmann, W. Vonau, P. John:

Wasserstoffperoxidkonzentration in sauren Ätzbädern. GIT Labor Fachzeitschrift **47** (2003) 252-253

T. Bachmann, W. Vonau, P. John:

Hydrogen Peroxide Concentration in Acid Etching Baths. G.I.T. Laboratory Journal Europe **7** (2003) 149-150

W. Vonau, T. Bachmann, F. Gerlach, S. Herrmann:

Beispiele funktioneller Metall- und metallbasierter Schichten in der Sensortechnik. Scientific Reports, J. Univ. of Appl. Sci. Mittweida **4** (2003) 29-33

T. Bachmann, W. Fichtner, B. Ordóñez Guzmán, W. Vonau:

Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von funktionellen Passivschichten auf Wolfram- und Vanadium-Elektroden in sauren Elektrolytlösungen. in H. Kaden, H. Henning [Hrsg.]: Elektrochemie im 21. Jahrhundert. Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse **63**, 5 (2006) 138-143

Posterpräsentationen

T. Bachmann, W. Vonau, P. John:

Study of the Structure of Passivated Vanadium-Titanium-Alloys and their Semiconductor Properties. 11. Tagung Festkörperranalytik, Chemnitz, 25.-28.6.2001, Posterpräsentation, Kurzreferateband, S. 99

T. Bachmann, W. Vonau:

Capacity and Photocurrent Measurements on Passivated Vanadium-Titanium-Alloys. 1st Pan-European Younger European Chemists Conference, London, UK, 2.-3.7.2001, Posterpräsentation, Book of Abstracts, p. 2

T. Bachmann, W. Vonau:

Influence of Titanium Alloying Additions on the Structure and Semiconductor Properties of Passivated Vanadium in H₂SO₄ Solutions. Jahrestagung Chemie 2001, Wöhler Vereinigung für Anorganische Chemie, Würzburg 23.-29.9.2001, Posterpräsentation, Kurzreferate S. 19

T. Bachmann, W. Vonau:

Electronic properties of metallic oxide films on binary vanadium alloys. 11. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Dresden 24.-26.09.2002, Posterpräsentation

T. Bachmann, W. Vonau, U. Guth:

Semiconductor properties of metallic oxide films on binary vanadium alloys and their defects. Euregionale 2003, Dresden 27.02.-01.03.2003, Posterpräsentation, Book of Abstracts, p. 73

T. Bachmann, B. Ordóñez Guzmán, W. Vonau:

Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von funktionellen Passivschichten auf Wolfram- und Vanadium-Elektroden in sauren Elektrolytlösungen. Elektrochemie im 21. Jahrhundert, 11. September 2003, Meinsberg, Germany, Posterpräsentation

M. Rosner, T. Bachmann, H. Hutter:

SIMS Investigations on Oxidized Surfaces on Vanadium-Titanium-Alloys. 12. Tagung Festkörperanalytik, 22.-24. September 2003, Wien, Österreich, Posterpräsentation, Kurzfassungen P23

T. Bachmann, W. Vonau, U. Guth:

Untersuchungen zur Kinetik der Oxidschichtbildung auf Vanadium und Vanadiumlegierungen. 103. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., 20. bis 22. Mai 2004, Dresden, Posterpräsentation, P 33

T. Bachmann, W. Vonau, U. Guth:

Growth of Amorphous Vanadium Oxide Films Prepared by Anodic Passivation in Acidic Solutions - Imaging by Scanning Force Microscopy. 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Symposium 7: Corrosion Science and Technology, August 31-September 5, 2004, Thessaloniki, Griechenland, Posterpräsentation, Book of Abstracts II, p. 907

T. Bachmann, W. Vonau, U. Guth:

Untersuchungen zur Selektivität der Potentialbildung zwischen gelöstem Jod und oxidierten dünnen Wolframschichten auf Silizium-Wafer-Materialien. DE-CHEMA/GVC Jahrestagung 2004, 12.-14. Oktober 2004, Karlsruhe, Posterpräsentation E-25

T. Bachmann, E. Esteban Mañueco, J. Spindler, F. Richter, W. Vonau:
Investigations of the Anodic Oxide Growth on Vanadium and Vanadium Alloys
in Sulfuric Acid Solutions with Potentiostatic Transients and AFM-Plots. 13. Ta-
gung Festkörperanalytik, 26.-29. Juni 2005, Chemnitz, Posterpräsentation,
P 13

8.2 Literatur zur Arbeit

- [1] M. M. Lohrengel: Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden. Aachen : Shaker, 2004, S. 300
- [2] J. Pouilleau, S. Durand-Vidal, E. Mahe, D. Devilliers, F. Garrido: Electrochemical Soc. Proceedings 97-26 „Passivity and its Breakdown“ (1998) 790-800
- [3] J. Pouilleau, B. Devos, D. Devilliers, H. Groult: Electrochemical Soc. Proceedings 97-26 „Passivity and its Breakdown“ (1998) 801-812
- [4] A. Drexler: Charakterisierung von elektrochemisch präparierten Deckschichten auf Vanadium, Eisen-Vanadium- und Eisen-Chrom-Vanadium-Legierungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2006
- [5] A. Drexler, H.-H. Strehblow: Proceedings of the 4th Kurt Schwabe Corrosions Symposium. (2004) S. 433-439
- [6] A. W. Bott: Current Separations **17:3** (1998) 87-91
- [7] W. Habermann: Teilselektive Redoxelektroden zur on-line Messung von Oxidationsmitteln. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der MLU Halle-Wittenberg 1991
- [8] W. Habermann, P. John, H. Matschiner, H. Spähn: Fresenius J. Anal. Chem. **356** (1996) 182-186
- [9] Uhl, Kestranek: Monatsschrift Chemie **44** (1923) 29
- [10] D. N. Mehta, S. K. Kulkarni Jatkar: J. Indian Inst. Sci., Ser. **A 18**, (1935) 75
- [11] K. Schwabe, W. Schade: Pharmazie **3** (1948) 449
- [12] K. Schwabe: Z. Elektrochem. **53** (1949) 125
- [13] J. J. Williamson, Eun-Hyuk Chung, Linlin Chen, K. Nobe: Electrochemical Soc. Proceedings 97-26 „Passivity and its Breakdown“ (1998) 712-724
- [14] K. Schwabe: Elektrochemie. Berlin : Akademie-Verlag, 1974, S. 312
- [15] H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle. 2. Aufl. Berlin : Springer, 1979, S. 100
- [16] M. Pourbaix: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Second English Edition New York : Pergamon Press, 1974
- [17] K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik. Berlin : Springer, 1961, S. 24ff.
- [18] Institut für Korrosionsschutz Dresden: Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen : Teil I. Wuppertal : TAW-Verlag, 1996, S. 26
- [19] J. Tafel: Z. physik. Chem. **50** (1905) 641
- [20] G. T. Burstein: Corrosion Science **47** (2005) 2858-2870
- [21] H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle. 2. Aufl. Berlin : Springer, 1979, S. 151
- [22] P. Gründler: Chemische Sensoren. Berlin : Springer, 2004, S. 3ff.
- [23] P. Schmuki, J. Solid State Electrochem. **6** (2002) 145-164
- [24] F. Scholz: Electroanalytical Methods. Berlin : Springer 2002, S. 236ff.
- [25] Institut für Korrosionsschutz Dresden: Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen: Teil I. Wuppertal : TAW-Verlag, 1996, S. 59
- [26] W. Forker: Elektrochemische Kinetik. Berlin : Akademie-Verlag, 1966, S. 159
- [27] K. Schwabe: Wissenschaftlich Zeitschrift der TU Dresden **11** (1962) 1, 29-34
- [28] U. F. Franck: Werkstoffe und Korrosion **9** (1958) 504-513
- [29] P. Schmuki: J. Solid State Electrochem. **6** (2002) 145-164
- [30] C. F. Schönbein: Ann Phys Chem **37** (1836) 390

- [31] NORM DIN EN ISO 8044 : 1999. Korrosion von Metallen und Legierungen. Grundbegriffe und Definitionen
- [32] K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik. Berlin : Springer, 1961, S. 607
- [33] *ibid.*, S. 626f.
- [34] H. Gerischer: Angewandte Chemie **70** (1958) S. 285
- [35] NORM DIN 50905 Teil 2 01.75. Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Korrosionsgrößen bei gleichmäßiger Flächenkorrosion.
- [36] A. Güntherschulze, H. Betz: Z. Phys. **92** (1934) 367
- [37] M. M. Lohrengel: Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden. Aachen : Shaker, 2004, S. 87ff.
- [38] N. F. Mott: Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 429
- [39] N. F. Mott: J. Chim. Phys. **44** (1947) 172
- [40] N. Cabrera, N. F. Mott: Rep. Prog. Phys. **12** (1949) 163-184
- [41] E. J. W. Verwey: Z. Krist. **91** (1935) 317
- [42] M. M. Lohrengel: Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden. Aachen : Shaker, 2004, S. 92
- [43] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel: Electrochimica Acta **45** (2000) 2499-2513
- [44] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 1187-1198
- [45] D. D. Macdonald: J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 3434-3444
- [46] D. D. Macdonald, M. Al Rifaie, G. R. Engelhardt: J. Electrochem. Soc. **148** (2001) B343-B347
- [47] M. M. Lohrengel: Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden. Aachen : Shaker, 2004, S. 22
- [48] *ibid.*, S. 123ff.
- [49] *ibid.*, S. 114ff.
- [50] E. Kunze: Korrosion und Korrosionsschutz. Weinheim : Wiley-VCH, 2001, S. 1379ff.
- [51] A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel (Hrsg.): Encyclopedia of Electrochemistry. Volume 4 : *Corrosion and Oxide Films*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003, S. 220
- [52] *ibid.*, S. 234
- [53] *ibid.*, S. 233
- [54] V. Eyert, K.-H. Höck: Physical Review B **57** (1998) 12727-12737
- [55] R. Memming: Semiconductor Electrochemistry. Weinheim : Wiley-VCH, 2001, S. 104
- [56] *ibid.*, S. 168
- [57] H. Gerischer: Z. Phys. Chem. NF **27** (1961) 48-79
- [58] N. B. Hannay (Hrsg.): ACS Monographie : J. F. Dewald: Nr. 140 Semiconductors. New York : Reinhold Publishing, 1959
- [59] R. Memming: Semiconductor Electrochemistry. Weinheim : Wiley-VCH, 2001, S. 86ff.
- [60] W. Schmickler: Grundlagen der Elektrochemie. Braunschweig : Vieweg, 1996, S. 88ff.
- [61] U. Stimming: Electrochim. Acta **31** (1986) 415-429

- [62] H. Gräfe: Instationäre Photoelektrochemie von Titan Passivschichten. Dissertation, FU Berlin 1996, S. 45
- [63] D. Stütze, K. E. Heusler: Z. Phys. Chem. NF **65** (1969) 201-215
- [64] P. A. Cox: Transition Metal Oxides. Oxford : Clarendon Press, 1992, p. 105
- [65] R. Rella, P. Siciliano, A. Criceti, R. Generosi, M. Girasole, L. Vanzetti, M. Anderle, C. Coluzza: Thin Solid Films **349** (1999) 254
- [66] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, M. Petersen: Physical Review B **59** (1999) 10583-10590
- [67] E. Riedel: Anorganische Chemie. 5. Aufl. Berlin : Walter de Gruyter, 2002, S. 768ff.
- [68] A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 81.-90. Aufl Berlin : Walter de Gruyter, 1976, S. 849ff.
- [69] U. Müller: Anorganische Strukturchemie. 3. Aufl. Stuttgart : B. G. Teubner, 1996, S. 47ff.
- [70] U. Zwickler: Titan und Titanlegierungen. Berlin : Springer 1974, S. 64
- [71] D. R. Lide (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 73rd Ed. Boca Raton : CRC Press, 1992, S. 8-17ff.
- [72] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. Iwanowitsch Terukow, F. Abramowitsch Tschudnowski, E. Wolf: Vanadiumoxide : Darstellung, Eigenschaften, Anwendung. Berlin : Akademie-Verlag, 1983
- [73] M. Metikos-Hukovic, A. Kwokal, J. Piljac: Biomaterials **24** (2003) 3765-3775
- [74] Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. ASM International 1995
- [75] H. A. Johansen, G. B. Adams, P. Van Rysselberghe: J. Electrochem. Soc. **104** (1957) 339-346
- [76] E. Brauer, E. Nann: Werkstoffe und Korrosion **20** (1969) 676-683
- [77] K. D. Allard, M. Ahrens, K. E. Heusler: Werkstoffe und Korrosion **26** (1975) 694-699
- [78] J. W. Schultze, U. Stimming, J. Weise: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** (1982) 276-282
- [79] T. Hurlen, W. Wilhelmsen: Electrochimica Acta **31** (1986) 1139-1146
- [80] W. A. Badawy, A. Felske, W. J. Plieth: Electrochimica Acta **34** (1989) 1711-1715
- [81] T. Shibata, Y.-C. Zhu: Corros. Sci. **36** (1994) 153-163
- [82] S. Piazza, L. Calá, C. Sunseri, F. Di Quarto: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101** (1997) 932-942
- [83] Y. Müller: Eigenschaften anodischer Oxidschichten auf Titan. Dissertation, ETH Zürich 2002
- [84] V. D. Jovic, M. W. Barsoum: J. Electrochem. Soc. **151** (2004) B71-B76
- [85] M. V. Popa, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, J. Mirza-Rosca, A. Santana Lopez: Materials and Manufacturing Processes **20** (2005) 35-45
- [86] A. M. Schmidt, D. S. Azambuja, E. M. A. Martini: Corrosion Science **48** (2006) 2901-2912
- [87] N. K. Kuromoto, R. A. Simao, G. A. Soares: Materials Characterization **58** (2007) 114-121

- [88] S. Tamilselvi, R. Murugaraj, N. Rajendran: *Materials and Corrosion* **58** (2007) 113-120
- [89] L. Young: *Trans. Faraday Soc.* **51** (1955) 1250-1260
- [90] G. B. Adams Jr., T. Kao: *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960) 640-642
- [91] T. P. Bondareva: *Chemical Abstracts* **60** (1964) 12885
- [92] J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle, F. Brown: *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 675-680
- [93] J. Perrière, S. Rigo, J. Siejka: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1549-1557
- [94] T. Hurlen, H. Bentzen, S. Hornkjøl: *Electrochimica Acta* **32** (1987) 1613-1617
- [95] F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987) 437-441
- [96] R. M. Torresi, F. C. Nart: *Electrochimica Acta* **33** (1988) 1015-1018
- [97] S. R. Biaggio, N. Bocchi, R. C. Rocha-Filho, F. E. Varala: *J. Braz. Chem. Soc.* **8** (1997) 615-620
- [98] M. Bojinov, S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet: *Electrochimica Acta* **48** (2003) 4107-4117
- [99] F. Di Quarto, F. La Mantia, M. Santamaria: *Electrochimica Acta* **50** (2005) 5090-5102
- [100] J. Choi, J. H. Lim, S. Ch. Lee, J. H. Chang, K. J. Kim, M. A. Cho: *Electrochimica Acta* **51** (2006) 5502-5507
- [101] I. Mickova, P. Abdurauf, T. Greev, L. Arsov: *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** (2006) 377-385
- [102] S. L. Wang, Y. Xue, H. Sun: *J. Electroanalytical Chem.* **595** (2006) 109-114
- [103] E. Asselin, T. M. Ahmed, A. Alfantazi: *Corrosion Science* **49** (2007) 694-710
- [104] R. G. Keil, R. E. Salomon: *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 643-644
- [105] R. G. Keil, R. E. Salomon: *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 628-633
- [106] R. D. Armstrong, M. Henderson: *J. Electroanal. Chem.* **26** (1970) 381-386
- [107] R. Kammel, T. Kishi, T. Takei, H. Winterhager: *Metalloberfläche* **24** (1970) 325-329
- [108] L. L. Migai, E. G. Malchevskii, V. I. Arons, I. P. Druzhinina, L. P. Vorobeva: *Protection of Metals*: **7** (1971) 610-611
- [109] R. G. Keil, K. Ludwig: *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 864-866
- [110] B. H. Ellis, M. A. Hopper, D. J. De Smet: *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 860-864
- [111] M. R. Arora, R. Kelly: *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 128-133
- [112] W. D. Mackintosh, H. H. Plattner: *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 523-527
- [113] M. R. Arora, R. Kelly: *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1493-1499
- [114] S. Hornkjøl, M. I. Hornkjøl: *Electrochimica Acta* **36** (1991) 577-580
- [115] M. A. Ameer, A. A. Ghoneam: *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 4082-4084
- [116] M. Privman, T. Hepel: *J. Electroanalytical Chem.* **382** (1995) 137-144
- [117] M. Privman, T. Hepel: *J. Electroanalytical Chem.* **382** (1995) 145-152
- [118] M. A. Ameer: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **28** (1997) 529-533
- [119] F. M. Al-Kharafi, W. A. Badawy: *Electrochimica Acta* **43** (1997) 579-586
- [120] M. A. M. Ameer: *Materials and Corrosion* **51** (2000) 242-246

- [121] D. Butte: Die anodische Konversionsschichtbildung auf Vanadium und Zirkonium. Dissertation, TU-Chemnitz 2002
- [122] M. A. M. Ameer: Mat.-wiss. u. Werkstofftech. **34** (2003) 583-586
- [123] G. B. Stefanovich, A. L. Pergament, A. A. Velichko, L. A. Stefanovich: J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 4013-4024
- [124] V. Alonzo, A. Darchen, E. Le Fur, J. Y. Pivan: Electrochimica Acta **51** (2006) 1990-1995
- [125] S. W. Khoo, G. C. Wood, D. P. Whittle: Electrochimica Acta **16** (1971) 1703-1717
- [126] N. D. Tomasow, G. P. Chernova, Yu. S. Ruscol, G. A. Ayuyan: Electrochimica Acta **19** (1974) 159-172
- [127] H. Ezaki, M. Morinaga, S. Watanabe: Electrochimica Acta **38** (1993) 557-564
- [128] O. A. Hyökyvirta: Materials and Corrosion **48** (1997) 376-387
- [129] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti: Electrochimica Acta **45** (1999) 921-929
- [130] S. L. de Assis, S. Wolyneć, I. Costa: Electrochimica Acta **51** (2006) 1815-1819
- [131] G. Zorn, A. Lesman, I. Gotman: Surface & Coatings Technology **201** (2006) 612-618
- [132] Peter John, M. K. Juchheim GmbH & Co., Fulda, Patent DE19953218 (2001), Patent EP001098192 (2001), Gebrauchsmuster DE20114875 (2002)
- [133] NORM DIN 1700 07.1954 Nichteisenmetalle; Systematik der Kurzzeichen. (zurückgezogen 05.2000)
- [134] R. Gerischer, H. Gerischer: Z. Phys. Chem. NF **6** (1956) 178-200
- [135] NORM DIN 50918 06.1978 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen.
- [136] M. Henzler, W. Göbel: Oberflächenphysik des Festkörpers. 2. Aufl. Stuttgart : B. G. Teubner, 1994, S. 283f
- [137] M. Henzler, W. Göbel: Oberflächenphysik des Festkörpers. 2. Aufl. Stuttgart : B. G. Teubner, 1994, S. 266
- [138] H. Hutter, M. Grasserbauer: SIMS VIII-Proceedings of the Amsterdam Conference, Wiley 1992, p. 533
- [139] H. Hutter, K. Nowikow, K. Gammer: Appl. Surf. Sci. **179** (2001) 161-166
- [140] E. Riedel: Anorganische Chemie. 5. Aufl. Berlin : Walter de Gruyter, 2002, S. 781.
- [141] Jander, Blasius: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 14. Aufl. Stuttgart : S. Hirzel, 1995, S. 219
- [142] K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik. Berlin : Springer, 1961, S. 336ff.
- [143] R. Landsberg, H. Bartelt: Elektrochemische Reaktionen und Prozesse. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1977, S. 72ff.
- [144] Autorenkollektiv, Kammer der Technik Berlin (Hrsg.): KDT-Empfehlung Elektrochemische Korrosionsprüfung Teil I. Berlin : Kammer der Technik, 1977, S. 19ff
- [145] J. Kasperkiewicz, J. A. Kovacich, D. Lichtman: J. Electron. Spec. and Related Phenomena **32** (1983) 123-132
- [146] G. E. Muilenberg (Ed.): Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie : Perkin-Elmer, MN 1979

- [147] O. Johnson: Chem. Scr. **8** (1975) 162
- [148] C. J. Groenenboom, G. Sawatzky, H. J. De Liefde Meijer, F. Jellinek: J. Organomet. Chem. **76** (1974) C4
- [149] B. Vincent Crist (Ed.): Handbooks of Monochromatic XPS Spectra, XPS International Inc. 1999 (Internet: www.xpsdata.com (28.06.2005))
- [150] D. Borgmann, E. Hums, G. Hopfengartner, G. Wedler, G.W. Spitznagel, I. Rademacher: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **63** (1993) 91-116
- [151] R. Larsson, B. Folkesson, G. Schon: Chem. Scr. **3** (1979) 88
- [152] M. Heber: Untersuchungen an heterogenen oxidischen Katalysatoren mittels Ultraviolett-Photoemission. München : H. Utz, 1999
- [153] K. Hamrin, C. Nordling, L. Kihlborg: Ann. Acad. Reg. Sci. Upps. **14** (1979) 70
- [154] J. Mendiola, R. Casanova, Y. Barbaux: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **71** (1995) 249
- [155] S. L. T. Andersson: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **75** (1979) 1356
- [156] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. De Gryse: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **135** (2004) 167-175
- [157] L. Fiermans, J. Vennik: Surf. Sci. **24** (1971) 541
- [158] Ju. F. Huravlev, M. V. Kutznetsov, V. A. Gubanov: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **38** (1992) 169-176
- [159] A. Fahlman, C. Nordling, G. Johansson, K. Hamrin: J. Phys. Chem. Solids **30** (1969) 1835-1847
- [160] A. Casagrande, A. Glisenti, E. Lanzoni, E. Tondello, L. Mirengi, M. Casarin, R. Bertoncello: Surface and Interface Analysis **18** (1992) 525-531
- [161] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier, R. Dormoy: Surf. Sci. **254** (1991) 81
- [162] Ch. Cardinaud, G. Lemperiere, M. C. Peignon, P. Y. Jouan: Appl. Surf. Sci. **68** (1993) 595-603
- [163] F. Werfel, O. Brummer: Phys. Scripta **28** (1983) 92
- [164] M. K. Bahl: J. Phys. Chem. Solids **36** (1975) 485-491
- [165] R. Fontaine, R. Caillat, L. Feve, M. J. Guittet: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **10** (1977) 349
- [166] A. Darlinski, J. Halbritter: J. Surf. Interface Anal. **10** (1987) 223-237
- [167] M. A. B. Gomes, L. O. de S. Bulhoes, S. C. de Castro, A. J. Damiao: J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 3067
- [168] D. D. Sarma, C. N. R. Rao: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20** (1980) 25
- [169] B. F. Dzhurinskii, D. Gati, N. P. Sergushin, V. I. Nefedov, YA. V. Salyn: Russian Journal of Inorganic Chemistry **20** (1975) 2307-2314
- [170] Perkin-Elmer Corporation: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
- [171] F. U. Renner, A. Stierle, H. Dosch, D. M. Kolb, T.-L. Lee, J. Zegenhagen: Nature **439** (2006) 707-710
- [172] J. Maier: Festkörper – Fehler und Funktion. Stuttgart : Teubner, 2000
- [173] R. D. Armstrong, M. Henderson: J. Electroanal. Chem. **26** (1980) 381
- [174] US Peroxide (Internet: www.h2o2.com/intro/h2o2kits.html, 2004)
- [175] A. Schwake, B. Ross, K. Cammann: Sensors and Actuators B **46** (1998) 242-248

- [176] H. Elzanowska, E. Abu-Irhayem, B. Skrzynecka, V. I. Birss: *Electroanalysis* **16** (2004) 478-490
- [177] R. Garjonyte, A. Malinauskas: *Sensors and Actuators B* **46** (1998) 236-241
- [178] P. Westbroek, E. Temmerman, P. Kiekens: *Analytical Communications* **35** (1998) 21-23
- [179] E. Temmerman, P. Westbroek: Sensor Electrode for continuous Measurement of Hydrogen Peroxide, Patent WO9623215
- [180] A. Mehta, S. Patil, H. Bang, H. J. Cho, S. Seal: *Sensors and Actuators A* **134** (2007) 146-151
- [181] A. V. Krylov, M. Beissenhirtz, H. Adamzig, F. W. Scheller, F. Lisdat: *Anal. Bioanal. Chem.* **378** (2004) 1327-1330
- [182] Xiaoxing Xu, Songqin Liu, Huangxian Ju: *Sensors* **3** (2003) 350-360
- [183] S.-Q. Wang, J. Chen, X.-Q. Lin: *Chinese Journal of Chemistry* **22** (2002) 360-364
- [184] D. T. V. Anh, W. Olthuis, P. Bergveld: *Sensors and Actuators B* **91** (2003) 1-4
- [185] G.-O. Müller: *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse*. 5. Aufl. Leipzig : S. Hirzel, 1959, S. 364
- [186] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 81.-90. Aufl. Berlin : Walter de Gruyter, 1976, S. 295ff
- [187] H. Keune, M. Augustin: *chimica.* : Band I. 3. Aufl. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981, S. 46f
- [188] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. 5. Aufl. Berlin : Walter de Gruyter, 2002, S. 437f
- [189] H.-J. Riedl, G. Pfeleiderer: *Chem. Abstr.* **33** (1939) 49337
- [190] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro: *Angew. Chemie* **118** (2006) 7116-7139
- [191] J. Dannacher, W. Schlenker: *Textilveredlung* **25** (1990) 205-207
- [192] H. Offermanns, G. Dittrich, N. Steiner: *Chemie in unserer Zeit* **34** (2000) 150-159
- [193] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. 5. Aufl. Berlin : Walter de Gruyter, 2002, S. 448f.

Lebenslauf

Torsten Bachmann

geb. am: 28. Oktober 1973 in Mittweida

Schulische und berufliche Ausbildung

09/1980 – 07/1990 10-klassige Polytechnische Oberschule in Mittweida

08/1990 – 02/1994 Berufsausbildung zum Zentralheizungs- und Lüftungsbauer
Firmen Alois Dörr GmbH in Heppdiel und
Frank Zimmermann in Mittweida

07/1994 – 07/1995 Fachhochschulreife an der Fachoberschule Mittweida

09/1995 – 09/1999 Studium zum Diplom Ingenieur (FH) für Umwelttechnik,
Spezialisierung Luft- und Wasserreinhaltung
Hochschule Mittweida (FH) University of Applied Sciences

Beruflicher Werdegang

03/1994 – 06/1994 Zentralheizungs- und Lüftungsbauer
Firma Frank Zimmermann in Mittweida

11/2000 – 08/2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kurt-Schwabe-Institut
für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg

09/2005 – 08/2007 Projektmitarbeiter an der Hochschule Mittweida (FH)
Fachbereich Maschinenbau/Feinwerktechnik

seit 11/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für
Zerstörungsfreie Prüfverfahren, Institutsteil Dresden

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg angefertigt und von Prof. Dr. habil. Ulrich Guth wissenschaftlich betreut.

Hiermit versichere ich, dass ich bisher an keinem erfolglosen Promotionsverfahren beteiligt war.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften an der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 in der Fassung der vom Fakultätsrat am 19. Juni 2002 und 12. Juli 2002 beschlossenen und mit Erlass des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst vom 18. März 2003 genehmigten Änderungen gemäß Satzung vom 16. April 2003 an.

Dresden, 12. Juli 2007